VASILICA CROITORU
RODICA CISMAȘ

CHIMIE ANALITICĂ

IX • X

Manual pentru licee de chimie industrială, metalurgie, materiale de construcții, industrie alimentară, poligrafie, chimie-biologie și fizică-chimie



Dr. VASILICA CROITORU
prof. univ.

RODICA CISMAŞ
prof. gr. I

CHIMIE ANALITICĂ

Manual pentru licee de chimie industrială, metalurgie, materiale de construcţii, industrie alimentară, poligrafie, chimie-biologie şi fizică-chimie, clasele a IX-a şi a X-a



Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti

Manualul a fost elaborat pe baza programei aprobate de Ministerul Educației și Învățămîntului cu nr. 3448/1979

Capitolele 1, 2, 3 și 4 au fost elaborate de prof. gr. I
Rodica Cismaș — Tîrgu-Mureș
Capitolele 5 și 6 au fost elaborate de prof. univ. dr.
Vasilica Croitoru — București

Referent:

Prof. dr. **Luminița Ursea** — București

Redactor de carte: *AGNETA VARTANOVICI*
Tehnoredactor: *ELENA OPRIȘEANU*
Coperta: *VICTOR WEGEMANN*

CAPITOLUL 1

INTRODUCERE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

1.1. OBIECTUL CHIMIEI ANALITICE

Chimia analitică este partea chimiei care se ocupă cu studiul metodelor de separare, identificare și determinare a compoziției și structurii substanțelor. Totalitatea acestor metode constituie *analiza chimică*, care poate fi:

— *calitativă*, care are drept scop stabilirea componenților (elementelor, ionilor, grupărilor) din substanța de studiat și

— *cantitativă*, care determină compoziția cantitativă a substanțelor, adică stabilește raportul cantitativ dintre componenții săi.

Atît analiza chimică calitativă cît și cea cantitativă poate fi: anorganică și organică.

Analiza calitativă precede întotdeauna analiza cantitativă.

Metodele de analiză calitativă și cantitativă sînt:

1) chimice, 2) fizice și 3) fizico-chimice.

1) **Metodele chimice** de analiză folosesc pentru identificarea elementelor sau ionilor unele proprietăți caracteristice.

După cantitatea luată în lucru se disting patru tehnici de analiză calitativă.

a) *Macroanaliza* (analiza calitativă clasică) folosește cantități relativ mari de substanță (0,5—1 g), sau 20—50 ml soluție, reacțiile executîndu-se în eprubete.

b) *Semimicroanaliza* utilizează aproximativ 50 mg substanță solidă sau 1 ml soluție. Reactivii și substanțele de analizat sînt folosiți în picături, de aici și denumirea de metoda picăturii. Metoda semimicro este o metodă rapidă, economică și are la bază colorimetria (reacții de culoare a ionilor). Această metodă poate fi utilizată cu succes în laboratoarele didactice și la analizele de control care se efectuează în mod curent în industrie sau laboratoare de teren.

c) *Microanaliza* folosește în analiză cam 1 mg substanță. Putem numi reacții microchimice reacțiile analitice care permit să se lucreze cu cantități mici și în cursul cărora se formează precipitate cristaline caracteristice, ușor identificabile la microscop. Bazele microanalizei calitative au fost puse de M. V. Lomonosov, care a întrebuințat pentru prima oară în chimie microscopul în anul 1744. Într-un laborator, microscopul și lama de sticlă sînt de nelipsit.

d) *Ultramicroanaliza* studiază cantități de substanțe mai mici de 1 mg.

Practica a cerut lărgirea domeniului de lucru în chimia analitică prin metode care să permită determinarea unor componenți ce se găsesc în cantități extrem de mici față de ceilalți, adică determinarea urmelor.

Astfel au fost introduse din ce în ce mai mult metodele fizice și fizico-chimice de analiză, metode instrumentale.

2) **Metodele fizice** de analiză se bazează pe legăturile ce există între compoziția chimică a substanței și anumite proprietăți fizice.

3) **Metodele fizico-chimice** de analiză permit decelarea unei cantități a componentului căutat, în mod indirect, prin măsurarea cu ajutorul unor aparate a caracteristicilor fizice și chimice, cum sînt: absorbția luminii, culoarea, conductivitatea electrică, indicele de refracție, diferența de potențial etc.

1.2. IMPORTANȚA CHIMIEI ANALITICE

Chimia analitică permite, după cum a precizat-o C. D. Nenițescu, „controlul universal și infailibil al oricărui proces de producție, din orice domeniu, atît în industria chimică propriu-zisă cît și în metalurgie, în industria combustibililor, în instalațiile edilitare sau industriale de alimentare cu apă, în agricultură, în industria alimentară, în medicină. Calitatea și într-o mare măsură cantitatea întregii producții, eficiența instalațiilor tehnologice, sănătatea noastră depind de exactitatea și promptitudinea controlului analitic exercitat la locul și momentul potrivit". *

Așadar cu ajutorul analizelor chimice, fizico-chimice sau fizice pot fi verificate materiile prime, semifabricatele sau produșii finiți. Fiecare proces chimic e verificat continuu în fiecare etapă pentru a se evita pierderile de materiale, combustibili, obținerea de produși de calitate inferioară sau unele deficiențe ale instalației.

Metodele chimiei analitice sînt mult utilizate de cercetarea științifică pentru determinarea compoziției substanțelor noi, obținute prin sinteză.

1.3. SCURT ISTORIC. CONTRIBUȚIA CHIMIȘTILOR ȘI INGINERILOR ROMÂNI LA DEZVOLTAREA CHIMIEI ANALITICE

Chimia analitică a luat naștere încă din antichitate. Analiza calitativă însemna atunci doar cunoașterea compoziției și proprietăților cîtorva minereuri. Analiza cantitativă, apărută ceva mai tîrziu, se reducea doar la încercări de a determina puritatea metalelor prețioase, aur și argint.

---

* C. D. Nenițescu, „Chimia in actualitate" în *Contemporanul* nr. 51, 1958.

Ca știință autonomă, chimia analitică a început să se dezvolte pe la mijlocul secolului al XVII-lea. În secolul al XVIII-lea sînt elaborate unele metode de izolare a cationilor.

Fondatorii analizei cantitative, ca disciplină științifică, sînt Lomonosov și Lavoisier. Chimistul suedez Berzelius a pus la punct mai multe metode de dozare cantitativă și tot lui i se datorează analiza elementară a compușilor organici. Liebig și Gay-Lussac își aduc contribuții la îmbogățirea științei analizei volumetrice. Importanță mare în dezvoltarea chimiei analitice o are și descoperirea sistemului periodic al lui Mendeleev.

Chimiștii ruși Ilinski și Ciugaev au fost primii care au introdus reactivii organici în chimia analitică.

O metodă rapidă și foarte importantă — analiza în picături — a fost pusă la punct în 1920 de către chimistul rus Tananaev.

Chimia analitică a făcut progrese mari la sfîrșitul secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea, odată cu dezvoltarea rapidă a chimiei fizice.

Alături de marii deschizători de drumuri de renume mondial, care și-au închinat viața cercetării minunatelor taine ale chimiei, se înscriu și numele multor oameni de seamă, reprezentanți ai școlii românești, profesori universitari de la universitățile din Iași, București, Cluj-Napoca, care au adus un aport deosebit la dezvoltarea chimiei analitice.

Anul 1835 marchează începutul predării chimiei în școlile românești, iar printre primii profesori de fizică și chimie amintim pe: Gh. Asachi, C. Zamfirescu, T. Stamati.

Dintre primii profesori universitari de chimie români amintim cîțiva:

— *Șt. Micle*, primul profesor de chimie analitică de la Universitatea din Iași;

— *Petru Poni*, profesor la Universitatea din Iași, a efectuat primele cercetări asupra compoziției chimice a mineralelor și a apelor minerale din România;

— *C. Istrati*, chimist și medic român, întemeietorul școlii de chimie organică de la Universitatea din București, a studiat unele bogății naturale ale țării și a propus o serie de reacții pentru identificarea aldehidelor din băuturile alcoolice;

— *A. Obregia*, fost profesor de chimie organică și chimie tehnologică la Universitatea din Iași, a făcut o serie de cercetări în domeniul chimiei organice și a elaborat metode de analiză pentru produsele petroliere.

Alți chimiști de seamă, care au contribuit la dezvoltarea științei chimice românești, sînt:

— *Lazăr Edeleanu* are o serie de cercetări și investigații în domeniul petrolului. A inițiat un procedeu de extragere a hidrocarburilor aromatice din petrol cu ajutorul dioxidului de sulf lichid (solvent selectiv), procedeu aplicat pe scară mondială și cunoscut sub numele de procedeul Edeleanu.

— *G. Longinescu*, fost profesor de chimie anorganică la Universitatea din București, a făcut cercetări în domeniul chimiei analitice, elaborînd metode de separare a metalelor din grupa a II-a și a III-a analitică, metode cantitative de separare a halogenurilor între ele, și metode pentru identificarea sodiului, potasiului, bromului, acidului azotic etc.

— *R. Cernătescu* a fost șeful catedrei de chimie anorganică și chimie analitică de la Universitatea din Iași. A elaborat numeroase metode analitice de dozare a diferitelor elemente chimice, acordînd atenție importantă metodelor microchimice de analiză.

— *Raluca Ripan*, fost profesor la Universitatea din Cluj-Napoca, a întreprins numeroase cercetări asupra combinațiilor complexe și a aplicabilității lor în chimia analitică. A elaborat o serie de metode de analiză macro și microchimică, pentru dozarea cationilor și anionilor. Pe lîngă alte lucrări, este autoarea unui tratat de chimie analitică.

— *C. D. Nenițescu* a fost profesor de chimie organică la Institutul Politehnic din București și are o serie de cercetări în domeniul chimiei organice.

1.4. MĂSURI DE PROTECȚIA MUNCII, PREVENIREA ȘI STINGEREA INCENDIILOR ÎN LABORATOARELE DE CHIMIE. PRIMUL AJUTOR ÎN CAZ DE ACCIDENTE

În laboratoarele de chimie se pot produce următoarele accidente:

1) *Intoxicații:* a) *acute*, prin pătrunderea în organism a unei cantități de substanță toxică peste limita admisă; b) *cronice*, prin acumularea în organism, timp îndelungat, a unor cantități mici de substanță. Substanțele toxice pot pătrunde în organism prin: piele, tub digestiv și aparat respirator.

2) *Arsuri:* a) *termice*, cu corpuri fierbinți, și *b*) *chimice*, cu acizi și baze tari, concentrate, cu brom etc.

3) *Traumatisme* produse prin loviri, tăieri, explozii etc.

4) *Electrocutări* ce apar din cauza montărilor defectuoase a aparaturii.

Pentru prevenirea tuturor accidentelor trebuie cunoscute și respectate o serie de norme de protecția muncii în laboratoarele de chimie. De asemenea trebuie cunoscute măsurile de prim ajutor ce trebuie acordat în cazul producerii accidentelor.

Dintre măsurile de protecția muncii amintim:

— Purtarea obligatorie a halatului, de preferință alb, încheiat în față și curat. Alte accesorii pentru protecția individuală sînt: șorț și mănuși de cauciuc, ochelari de protecție, paravane de protecție, măști contra gazelor și contra prafului.

— Toate experiențele se execută cu cantități mici de substanță și cu multă precauție.

— Vasele de lucru trebuie să fie foarte curate, spălate cu perii, reactivi de degresare, clătite cu multă apă, iar la sfîrșit de 3—4 ori cu apă distilată.

Vasele de sticlă nu se spală cu nisip pentru a nu se produce zgîrieturi care duc la plesnirea vasului.

— Pe masa de lucru se păstrează o curățenie și ordine desăvîrșită.

— Înainte de utilizarea reactivilor se citește eticheta, se toarnă soluția ținînd eticheta în palmă, pentru protejarea ei.

— Nu se schimbă dopurile flacoanelor.

— Substanțele chimice nu se gustă, mirosirea substanțelor volatile, toxice nu se face direct, ci prin mișcarea mîinii și aducerea unei cantități mici spre nări.

— Vasele de laborator nu se folosesc pentru mîncat și băut.

— Manipularea, transvazarea, evaporarea, pulverizarea substanțelor toxice, acizilor tari, substanțelor corosive, oxidante se face sub nișe.

— Substanțele toxice caustice se pipetează cu ajutorul perelor de cauciuc.

— Resturile de substanțe toxice, caustice etc. nu se aruncă la canal ci se adună în borcane și se aruncă într-un loc special amenajat.

— Diluarea substanțelor caustice se face așa încît să se evite stropirea. De exemplu, la diluarea acidului sulfuric se toarnă acid în apă, și nu invers.

— Cantitățile mari de acizi sau baze concentrate se păstrează în sticle protejate de coșuri.

— Aparatura de sticlă nu se încălzește direct pe flacără.

— Becurile de gaz se aprind numai cînd e nevoie, se supraveghează, iar la plecarea din laborator se sting.

— În laborator substanțele volatile și inflamabile se păstrează numai în vase cu capacitate mai mică de 1 l și departe de surse de căldură.

— La orice început de incendiu se iau măsuri imediate de localizare a focului.

— Aparatele și instalațiile electrice nu se manipulează cu mîna umedă (pericol de electrocutare).

— Nu se conectează mai multe aparate la o singură priză (priza, obligatoriu, se leagă la pămînt).

Primul ajutor în caz de accidente. În cazul producerii accidentelor e necesară o intervenție rapidă, pînă la venirea medicului, dacă e cazul.

În cazul intoxicațiilor:

— cu brom, hidrogen sulfurat, clor, accidentatul se scoate la aer curat;

— la intoxicațiile cu brom sau clor se inhalează amoniac sau vapori de apă;

— la intoxicațiile cu H_2S, se dă accidentatului să miroasă apă de clor diluată sau un tampon cu soluție de clorură de calciu;

— la otrăvire internă cu alcalii se dă acid acetic 3%;

— la înghițire de acizi se dă apă de var;

— la otrăvire cu săruri se dă lapte, sau albuș de ou;

— pentru iod se folosesc ca antidot făină, amidon, ceai tare.

În cazul tuturor intoxicațiilor se înlătură hainele îmbibate, se face respirația artificială, la nevoie, se învelește accidentatul în pături și i se încălzesc mîinile și picioarele cu sticle cu apă caldă.

În cazul arsurilor:

— *termice* se unge suprafața cu soluție de tanin, dacă arsura e la suprafață;

— *chimice* se spală pielea cu multă apă, iar apoi:

— *la arsuri cu acizi* se spală pielea cu soluție de bicarbonat de sodiu 2%;

— *la arsuri cu alcalii* se spală suprafața arsă cu soluție de acid boric 2% sau acid acetic 1—2%. După neutralizare se unge suprafața arsă cu vaselină sau jecolan și se aplică un pansament;

— *la arsurile cu fosfor* se spală locul cu soluție de $CuSO_4$, sau săruri de mangan;

— *la arsurile cu brom* se spală cu alcool, petrol lampant, sau cu soluție de tiosulfat de sodiu 2%;

— *în cazul arsurilor la ochi* se spală ochiul cu ajutorul unui păhărel special, cu multă apă, și e necesar neapărat control medical.

În cazul electrocutării se deconectează instalația și se cheamă medicul.

Trusa medicală din laboratorul de chimie trebuie să conțină:

— 4—5 pachete tifon;
— 2—3 pachete vată hidrofilă;
— tinctură de iod;
— soluție de tanin;
— jecolan;
— soluție $NaHCO_3$ 2%;
— soluție acid boric 2%; soluție CH_3COOH 2%;
— soluție $Na_2S_2O_3$ 2%;
— alcool, apă oxigenată;
— leucoplast;
— păhărel special pentru spălat ochii;
— amidon, lapte praf, zahăr, săpun, foarfece.

CAPITOLUL 2

OPERAȚII DE BAZĂ ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

În toate laboratoarele de chimie se efectuează o serie de operații de bază, operații cu care orice chimist cu pregătire medie sau superioară trebuie să se deprindă și pe care trebuie să le execute corect.

2.1. PRELUCRAREA STICLEI ȘI A DOPURILOR

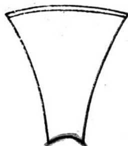


Fig. 1. Fluture pentru bec de gaz.

Fiecare chimist trebuie să știe să execute singur unele lucrări simpe de sticlărie, cum sînt: tăierea, curbarea tuburilor sau baghetelor de sticlă, efilarea, închiderea capetelor, lipirea, lărgirea etc., operații ce se pot face cu ajutorul unui bec de gaz Bunsen sau Teclu, iar pentru îndoire este indicat un dispozitiv, numit fluture, care lățește flacăra (fig. 1). La becurile obișnuite de gaz se prelucrează sticlele ușor fuzibile, ca cele de sodiu. Sticla greu fuzibilă poate fi prelucrată numai cu ajutorul unui suflător cu aer comprimat sau cu oxigen.

Flacăra poate fi:

— *oxidantă* — arderea are loc cu exces de aer și are o temperatură ridicată;

— *reducătoare* — arderea are loc cu exces de combustibil și are o temperatură mai scăzută;

— *neutră* — arderea are loc fără exces de aer sau combustibil.

Părțile flăcării sînt indicate pe figura 2.

Temă. Studiați zonele flăcării unui bec de gaz prin reglarea lui. Introduceți un chibrit neaprins în zona *abc*. Ce se observă?

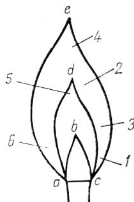


Fig. 2. Flacăra unui bec de gaz: *abc* — zona interioară rece (gaze nearse); *adcba* — conul interior sau conul de reducere (flacără luminoasă); *aecda* — conul exterior sau conul de oxidare (flacără albastră); *1* — baza flăcării; *2* — zona de topire ($t = 1800°C$), zona cea mai caldă; *3* — zona inferioară de oxidare; *4* — zona superioară de oxidare; *5* — zona superioară de reducere; *6* — zona inferioară de reducere.

1. *Tăierea sticlei* se face cu ajutorul unui cuțit special de sticlărie (din oțel dur), a unei pile triunghiulare sau prizme triunghiulare din carborund, în felul următor: se face o zgîrietură cît mai adîncă, cam pe un sfert din circumferința tubului, se apucă tubul cu ambele mîini, cu degetele mari fixate de o parte și de alta a zgîrieturii, și se îndoaie încet în direcția opusă ei (fig. 3). Pentru evitarea accidentelor se prinde tubul cu o cîrpă de laborator și se recomandă purtarea de ochelari. Tuburile cu diametru mai mare se pot tăia cu ajutorul unei sîrme, înroșite în foc, și apoi așezate pe locul ce urmează să fie tăiat, rotind tubul în jurul axei longitudinale.

Prelucrarea sticlei în flacără se face prin încălzirea ei treptată, pe o suprafață mai mare, apoi introducerea ei în zona de topire a flăcării, și rotirea ei continuă. După prelucrare se face o răcire prealabilă în flacăra luminoasă și se așază piesele pe o placă de azbest încălzită, sau se sprijină pe masa de lucru, dar numai de porțiunile care nu au fost în flacără.



Fig. 3. Ruperea unui tub subțire de sticlă.

2. *Rotunjirea tuburilor* sau baghetelor tăiate se realizează prin încălzirea în flacără pînă la roșu, prin continua rotire.



Fig. 4. Îndoirea unui tub subțire de sticlă.

3. *Îndoirea* are loc prin încălzirea uniformă în flacără, pînă la roșu, rotirea și îndoirea treptată (nu bruscă) în afara flăcării (fig. 4). La tuburile cu diametru mai mare, odată cu îndoirea se și suflă în tubul închis la un capăt.

4. *Efilarea* (tragerea) tuburilor se realizează prin încălzirea în flacără pînă la înmuiere și tragerea rapidă în poziție verticală, în afara flăcării. Cu cît întinderea e mai rapidă cu atît e mai subțire capilara. Capilara trasă se taie printr-o ușoară frecare de muchia unei foi de șmirghel îndoită (se poate încălzi ușor în flacără pentru rotunjire).

5. *Închiderea* tuburilor se poate executa în flacără, prin încălzire la roșu, tragere cu un tub auxiliar, rotunjire prin ușoară suflare și rotire continuă.

6. *Lipirea* a două tuburi reușește numai dacă sînt din sticlă cu aproximativ același punct de înmuiere și același coeficient de dilatație termică. Se încălzesc capetele de lipit la flacără puternică rotindu-se, iar cînd sînt roșii, se apropie și se apasă ușor.

7. *Lărgirea* tuburilor se realizează prin încălzire în flacără puternică pînă la roșu, introducerea unei table din cupru de formă triunghiulară și rotire continuă.

8. *Prelucrarea dopurilor.* Dopurile din plută, pentru a putea fi folosite, trebuie înmuiate prin apăsare și rulare pe masă cu ajutorul unei planșete sau cu o presă numită „crocodil". Dopurile din cauciuc nu se presează.

Găurirea plutei se face cu perforatoare formate din tuburi cilindrice, ascuțite, din oțel sau, în cazul în care acestea lipsesc, cu un cui adus la incandescență, prins într-un clește de laborator.

Dopurile de cauciuc se găuresc tot cu perforator, dar acesta se umezește în glicerină sau hidroxid alcalin, pentru a aluneca mai ușor.

Pentru a introduce un tub de sticlă într-un dop sau tub de cauciuc, se udă capătul tubului de sticlă acolo unde se face legătura, se apucă tubul de sticlă cu ajutorul unei cîrpe, cu mîna stîngă, cît mai aproape de capăt, pentru a evita spargerea, iar tubul de cauciuc sau dopul se ține cu mîna dreaptă. Cu mișcări de rotație se introduce tubul de sticlă.

Temă. La orele de lucrări de laborator efectuați operațiile descrise mai sus: de tăiere, îndoire, efilare, rotunjire a tuburilor de sticlă, pe care le veți folosi la diferite lucrări de laborator. Din flacoane de masă plastică (pentru detergenți, deval etc.) se pot confecționa pisete pentru laboratoare (fig. 5).

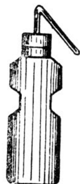


Fig. 5. Pisetă confecționată dintr-un flacon de detergenți.

2.2. MĂRUNȚIREA ȘI CERNEREA



Fig. 6. Mojar de porțelan.

Deseori în laboratul de chimie este nevoie de mărunțirea, măcinarea sau pulverizarea materialului brut de analizat, sau a unei substanțe aglomerate, pentru a obține dimensiunile dorite la luarea probelor de laborator.

Pentru mărunțire sînt cunoscute metode, ca: concasarea, fărîmițarea, măcinarea, flotația etc. În laborator pentru mărunțirea unei cantități mici de substanță se folosește mojarul din porțelan sau din sticlă (fig. 6), iar pentru materialele mai dure mojarul din agat. Se iau porțiuni mici de material, de mai multe ori. Mărunțirea materialului nu se face prin lovire (apare pericolul spargerii pistilului sau mojarului) ci prin frecarea pistilului de pereții mojarului prin mișcări circulare, operația numindu-se mojarare. La substanțele explozive se folosesc mojare speciale, cu pistil de cauciuc. În cazul substanțelor necunoscute mojararea se face cu multă precauție, efectuîndu-se încercări pe cantități mici.

Pentru sortarea substanțelor se folosesc site rotunde, cu ochiuri din sîrmă, iar pentru materialele foarte fine, site cu țesătură de mătase. Cernerea se execută printr-o mișcare de du-te-vino sau prin scuturarea sitei.

2.3. ÎNCĂLZIREA ȘI RĂCIREA

Încălzirea este o operație mult utilizată în laborator pentru: accelerarea reacțiilor chimice, dizolvare, sublimare, distilare, topire, uscare, determinarea punctelor de topire sau de fierbere. În funcție de natura substanțelor și de scopul urmărit se folosesc mai multe procedee de încălzire:

— *Încălzirea directă*, în flacăra becului de gaz, este aplicată la încălzirea eprubetelor, prin agitare continuă, și a paharelor sau baloanelor din *sticlă termorezistentă*. La încălzirea mai îndelungată, eprubetele se prind cu clește de lemn sau cu guleraș de hîrtie.

— *Încălzirea pe sită de azbest sau sîrmă* se folosește pentru vasele de sticlă, pentru capsule, la distilare, dizolvare etc. Nu se încălzesc direct în flacără substanțele volatile și inflamabile.

— *Încălzirea electrică* cu reșouri, plite electrice se aplică pentru încălzirea directă a baloanelor cu fund plat, a paharelor etc.

— *În cuptoare electrice* se încălzesc creuzete, se fac calcinări, coaceri, de asemenea etuvele se folosesc pentru uscări.

— *Cu ajutorul fierbătoarelor de imersie* (o rezistență montată în interiorul unei serpentine) se încălzesc lichidele.

— *Băile de încălzire* folosesc substanțe gazoase, lichide sau solide ce nu sînt bune conducătoare de căldură. Dintre acestea se amintesc:

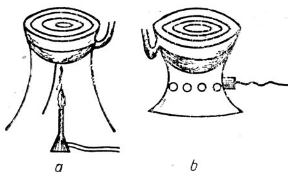


Fig. 7. Băi de apă:
a — încălzită la flacără; *b* — încălzită electric.

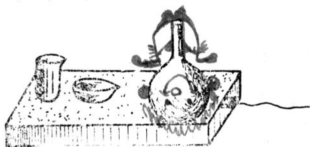


Fig. 8. Baie de nisip electrică.

— *băile cu abur* ce folosesc vapori de apă supraîncălziți, procedeul prezentînd siguranță în lucru;

— *băile cu aer* folosesc aer încălzit fie de un dispozitiv electric, fie de un bec de gaz;

— *băile de apă* de forme emisferice, tronconice, cilindrice, de diferite dimensiuni sînt confecționate din cupru, se folosesc la încălzirea substanțelor pînă la 100°C. Încălzirea se poate face pe flacără sau electric (fig. 7);

— *băile de nisip*, formate dintr-o capsulă mai mare metalică în care se așază nisip fin, sînt încălzite la bec de gaz sau electric (fig. 8). Prezintă dezavantajul că temperatura nu e uniformă. În locul nisipului se poate folosi pilitură de fier sau grafit.

Tot pentru încălzire la temperaturi mai ridicate se folosesc băi de ulei, băi cu săruri topite ($NaNO_3$, KNO_3), băi cu metale topite.

În multe cazuri, în laboratoarele de chimie este necesară producerea unor temperaturi scăzute, de exemplu în cazul reacțiilor exoterme. Aceasta se poate realiza în mai multe feluri:

— în curent de apă, prin agitarea eprubetei sau balonului;

— în vase cu gheață, zăpadă sau amestecuri răcitoare;

— prin folosirea de lichide cu punct de fierbere coborît care, prin evaporare, absorb o cantitate mare de căldură (de exemplu, amoniac lichid);

— cu dioxid de carbon solid (zăpadă carbonică);

— cu ajutorul refrigerentelor cu aer, sau cu apă, pentru răcirea gazelor și vaporilor;

— cu ajutorul criostatelor, dispozitive ce permit obținerea unor temperaturi foarte scăzute, pe baza consumului de energie electrică.

2.4. DIZOLVAREA

Dizolvarea este fenomenul de răspîndire a moleculelor unei substanțe printre moleculele altei substanțe. Dacă amestecul este omogen, poartă numele de *soluție*. Componentele soluției sînt: *solvatul* și *solventul*. O soluție poate avea diferite concentrații, concentrația fiind raportul dintre solvat și solvent. Concentrația poate fi exprimată în mai multe feluri: procente, molaritate, normalitate etc.

— Concentrația procentuală indică cantitatea de solvat din 100 g soluție.

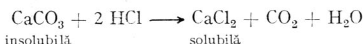
— Concentrația molară indică numărul de moli de solvat dintr-un litru de soluție; se notează cu m.

— Concentrația normală indică numărul de echivalenți-gram de solvat dintr-un litru de soluție și se notează cu n.

În clasa a VII-a s-a vorbit despre soluții saturate, nesaturate și suprasaturate.

La prepararea soluțiilor se folosesc baloane, Erlenmeyere, baloane cotate, în care se introduce substanța de dizolvat, peste care se toarnă o cantitate de dizolvant mai mică decît e necesară. Se încălzește, dacă e cazul chiar pînă la fierbere, se agită mereu și se adaugă apoi restul de solvent. E bine ca substanța de dizolvat să fie în prealabil pulverizată în mojar.

Pentru efectuarea unei analize chimice, de cele mai multe ori, substanțele se aduc în soluție. Atunci cînd substanța nu e solubilă în apă, se încearcă solubilitatea ei în alți solvenți. Într-un sens mai larg putem vorbi de dizolvare și atunci cînd în urma unor reacții chimice substanțe insolubile în apă se transformă în substanțe solubile în apă. De exemplu $CaCO_3$ e insolubil în apă, dar solubil în acizi diluați, cum ar fi HCl, deoarece în urma reacției dintre $CaCO_3$ și HCl se obține $CaCl_2$, solubilă în apă. A avut loc reacția chimică:



$$\underset{\text{insolubilă}}{CaCO_3} + 2\,HCl \longrightarrow \underset{\text{solubilă}}{CaCl_2} + CO_2 + H_2O$$

Încercarea solubilității se face cu cantități mici (0,1—0,2 mg) de substanță mărunțită, de obicei în ordinea următoare:

— în apă la rece și la cald;

— în HCl 2 n la rece și la cald;

— în HNO_3 2 n la rece și la cald;

— în HCl concentrat la rece și la cald;

— în HNO_3 concentrat la rece și la cald;

— în apă regală (1 volum HNO_3 concentrat + 3 volume HCl conc.);

— în mediu alcalin.

Substanțe complet insolubile nu există, de aceea e corect să se folosească termenul de substanță practic insolubilă.

Atunci cînd în mod obișnuit o substanță nu se dizolvă în apă, acizi sau baze, se procedează la dezagregarea sa, adică se încălzește la temperaturi înalte (1 000°C) cu fondanți în stare solidă, care pot fi: acizi, baze, oxidanți, reducători și care transformă substanța insolubilă într-o formă solubilă.

Teme. 1. Să se prepare o soluție nesaturată de Na_2CO_3 sau CH_3COONa. Se adaugă substanță pînă cînd soluția devine saturată, apoi se încălzește. Ce se observă?

2. Să se prepare în continuare o soluție saturată la cald.

3. a) Să se prepare în laborator: 50 g soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 5%.

b) Din soluție de acid clorhidric 37% și $\rho = 1{,}18$ g/cm³ să se prepare 50 g soluție 10% și 200 ml soluție de concentrație 20% ($\rho = 1{,}1$ g/cm³).

c) Din soluție 37% acid clorhidric să se prepare 250 ml soluție de concentrație 0,5 m.

2.5. AMESTECAREA ȘI AGITAREA

Ambele au rolul de a produce omogenizarea și mișcarea materialelor. În laborator prin amestecare se înțelege, în mod obișnuit, folosirea unui dispozitiv în interiorul vasului de reacție care produce amestecarea; iar prin agitare se înțelege mișcarea întregului vas de reacție. În mod curent nu se face însă distincție între aceste două operații.

Amestecarea se realizează:

— manual, cu baghete de sticlă;

— cu amestecătoare sau agitatoare, piese ce se rotesc în interiorul vasului, acționate de obicei de un motor electric. Agitatoarele pot fi confecționate din sticlă, porțelan, metal acoperit cu cauciuc sau din mase plastice și au diferite forme (fig. 9). În cazul unor volume mici se folosesc deseori agitatoare magnetice formate din corpuri de oțel învelite pentru protejare cu o manta de sticlă (fig. 10). Se folosesc mult astăzi metodele de amestecare cu ajutorul ultrasunetelor.

Agitarea se realizează în general în vase de reacție mai mici, obișnuite, uneori în baloane cu fund rotund fixate în piesa mobilă a unui aparat de agitare, care execută mișcări de du-te-vino, de oscilație sau de rotație.

Cea mai simplă operație de agitare este scuturarea laterală a eprubetei. Nu este corect să se astupe eprubeta cu degetul.

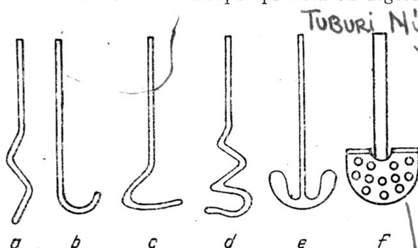


Fig. 9. Agitatoare:
a, b, c, d, e — din sticlă; *f* — din porțelan.

SĂPĂLIGĂ NÿKKÿ

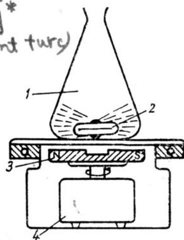


Fig. 10. Agitator magnetic:
1 — vas de reacție; *2* — agitator magnetic; *3* — magnet; *4* — motor.

2.6. CONCENTRAREA SOLUȚIILOR. EVAPORAREA

Evaporarea este operația care are drept scop concentrarea soluțiilor sau eliminarea componenților volatili. Prin evaporare se recuperează reziduurile nevolatile din soluție. Evaporarea poate decurge la presiune normală sau în vid. Componenții volatili care se pot elimina sînt: apa, amoniacul, excesul de acizi etc. Evaporarea se execută în capsule de porțelan sau în pahare, așezate la început pe sită de azbest deasupra unui bec de gaz, apoi pe baie de apă sau de nisip. Soluția de evaporat se aduce la fierbere, prin amestecare continuă cu bagheta de sticlă. Pentru a nu se produce supraîncălzirea lichidului se obișnuiește să se introducă cioburi de porțelan poros (nu și în cazul în care se separă o substanță solidă). În timpul evaporării rapide, reziduul solid se urcă pe marginile capsulei, depășind-o de cele mai multe ori, fenomen nedorit, care poate fi evitat prin încălzirea capsulei în alta mai mare. Pentru evaporare se folosesc și lămpile cu radiații infraroșii. Eliminarea dizolvantului se poate face și prin absorbție. De exemplu: vaporii de apă pot fi absorbiți cu H_2SO_4 concentrat, KOH, $CaCl_2$, P_2O_5, silicagel.

Temă. Efectuați în laborator evaporarea unei soluții de sulfat de cupru, a unei soluții de clorură de sodiu și a uneia de Na_2CO_3. Încercați una din evaporări cu ajutorul a două capsule.
Efectuați practic cîte o evaporare pe baie de nisip și pe baie de apă.

2.7. PRECIPITAREA

Prin precipitare se înțelege separarea unei substanțe insolubile dintr-o soluție printr-o metodă anumită (reacție chimică, micșorarea solubilității substanței prin încălzire, evaporare, cristalizare etc.).

Precipitarea e mult folosită în chimia analitică, atît în cea calitativă la identificări și separări de ioni, cît și în analiza cantitativă la dozarea unor ioni.

Este mai bine ca precipitarea să se efectueze la cald, pentru ca prin răcire să se mărească particulele de precipitat. În soluția rămasă limpede deasupra precipitatului, cu o picătură de reactiv se încearcă dacă precipitarea este completă. Excesul de reactiv poate dizolva uneori precipitatele.

Temă. Încercați în eprubete următoarele reacții de precipitare, scrieți ecuațiile chimice și notați observațiile într-un tabel asemănător tabelului nr. 1:

a) reacția dintre NaCl, KBr, KI și $AgNO_3$,

b) reacții dintre Na_2SO_4, $MgSO_4$ și $BaCl_2$,

c) prepararea $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, din săruri de Cu^{2+} și Fe^{3+} cu o bază solubilă,

*Nÿkkÿ, Aci. Savant turc din sec IXX; a descoperit legea sfeclei și regula bananei. A contribuit în 1600 la revoluția lui Vladimirescu. A murit eroic.

d) deplasarea unui metal dintr-o sare cu alt metal mai activ, de exemplu: $Fe + CuSO_4$ sau $Zn + Pb(NO_3)_2$,

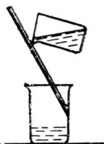
e) barbotarea H_2S prin soluțiile următoarelor săruri: $HgCl_2$, $CuSO_4$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$.

Tabelul nr. 1

Reactiv	Ecuația reacției chimice	Observații
$AgNO_3$	$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow$	
	$KBr + AgNO_3 \longrightarrow$	
	$KI + AgNO_3 \longrightarrow$	
$BaCl_2$		

2.7.1. DECANTAREA ȘI SPĂLAREA PRECIPITATELOR

Decantarea este operația prin care se poate separa un precipitat de lichidul de deasupra sa, pe baza diferenței de densitate. Pentru ca separarea componenților să fie totală, se spală cu apă distilată de trei-patru ori precipitatul în pahar, așteptînd de fiecare dată depunerea precipitatului și efectuînd decantarea (scurgerea) lichidului cu ajutorul unei baghete de sticlă (fig. 11).


Fig. 11. Decantarea.

Temă. Separați prin decantare precipitatul de AgCl format în experiența anterioară.

În general, pentru a împiedica dizolvarea precipitatelor formate, se folosește pentru spălare o soluție foarte diluată din reactivul de precipitare.

2.7.2. FILTRAREA

Filtrarea este o metodă prin care se poate separa un precipitat de faza lichidă cu ajutorul unor materiale poroase, numite filtre. Filtrarea se folosește în mod curent în laborator, la analiza calitativă și cantitativă, la cristalizări, la separarea unor impurități mecanice.

Drept filtre se folosesc în laboratoare: hîrtie specială (hîrtie de filtru), care poate avea mărime diferită a porilor, sticlă poroasă (frite), porțelan poros, vată de sticlă, azbest.

Filtrarea se poate face: la presiune atmosferică, în vid, la cald, la rece.

Filtrarea la presiune atmosferică se efectuează folosind o pîlnie simplă de sticlă și hîrtie de filtru. Filtrul simplu din hîrtie poroasă (filtrul neted) se confecționează astfel: se ia o bucată de hîrtie de formă pătratică, de mărime

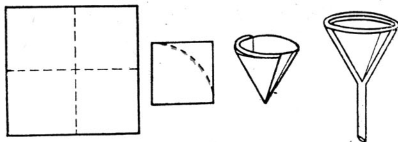


Fig. 12. Confecționarea unui filtru simplu.

potrivită pentru pîlnia aleasă, se împăturește în patru, se rotunjește cu o foarfecă și apoi se îndepărtează unul din sferturi. Se fixează, prinzînd cu degetele mari în interiorul pîlniei, și se umezește (fig. 12).

Din amestecul ce trebuie filtrat, se trece mai întîi pe filtru, prin decantare, faza lichidă de deasupra precipitatului. În paharul cu filtrant se adaugă apă distilată de cîteva ori, repetîndu-se operația. Prima apă de spălare se adună la filtrat, dacă filtratul ne interesează, iar celelalte se aruncă, pentru a evita diluarea. Apoi, cu apă distilată, se aduce și precipitatul pe filtru și se spală înainte de uscare.

Pentru o filtrare mai rapidă, la cald, se folosește un filtru cu o suprafață mai mare, numit filtru cutat sau filtru creț. La confecționarea unui astfel de filtru se procedează astfel: se împăturește hîrtia în două sau în patru și se pliază începînd de la margine, nu dintr-un singur punct, ceea ce ar duce la ruperea hîrtiei (fig. 13). Filtrarea corectă este arătată pe figura 14.

Filtrarea în vid se realizează cu ajutorul pîlniei Büchner pe care se așază o hîrtie de filtru și care e atașată la un Erlenmeyer de trompă (fig. 15).

Pentru filtrarea la presiuni scăzute sînt folosite și pîlniile de sticlă cu placă de sticlă poroasă. Filtrarea prin acest procedeu e rapidă și izolează bine faza solidă de cea lichidă.

Practica de laborator cere uneori *filtrarea la cald* ceea ce se realizează cu dispozitive speciale, cum ar fi introducerea filtrului într-o manta conică de cupru prin care circulă vapori de apă sau aer cald, sau într-o spirală ce are forma pîlniei și prin care trec vaporii de apă (fig. 16).

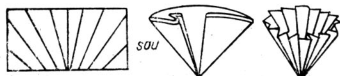


Fig. 13. Confecționarea unui filtru creț.

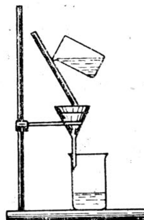


Fig. 14. Filtrarea.

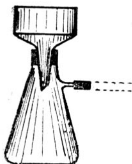


Fig. 15. Pîlnie Büchner la Erlenmeyer de trompă.

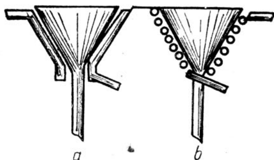


Fig. 16. Dispozitive pentru filtrarea la cald:
a — cu o manta din tablă de cupru; b — cu spirală de cupru.

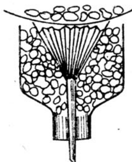


Fig. 17. Dispozitiv pentru filtrare la temperaturi joase.

Filtrarea la temperaturi joase se face cu pîlnii obișnuite din sticlă montate în vase prin care circulă lichide de răcire sau într-un vas cu gheață, sau amestec răcitor. Pîlnia se poate acoperi cu o sticlă de ceas sau capsulă în care se pune gheață sau zăpadă carbonică (fig. 17).

2.7.3. USCAREA ȘI CALCINAREA

Uscarea constă în îndepărtarea lichidelor dintr-o substanță. Există mai multe procedee de uscare, în funcție de natura substanțelor și scopul urmărit.

Uscarea substanțelor solide la temperatură normală se realizează:

— în curent de aer, precipitatele fiind spălate cu alcool, eter etc.,

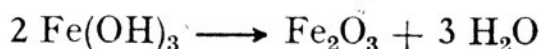
— în vid, tot după spălare cu lichide volatile,

— în exsicatoare ce conțin substanțe higroscopice: H_2SO_4, P_4O_{10}, $CaCl_2$ etc. (fig. 18).

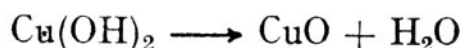
Uscarea la cald la 100—150°C se realizează în etuve, timp de 1—2 ore.

Uscarea lichidelor și gazelor se face cu ajutorul unor substanțe deshidratante.

Calcinarea constă în încălzirea substanțelor la o temperatură mai mare de 300°C, realizîndu-se într-un creuzet introdus direct în flacăra unui bec de gaz sau într-un cuptor de calcinare. La calcinare substanța poate rămîne sub forma filtrată sau se descompune. De exemplu, calcinarea $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ duce la descompunerea lor:



$$2\,Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3\,H_2O$$



$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O$$



Fig. 18. Exsicator.

Hîrtia de filtru cu precipitatul de pe pîlnie se împachetează cu ajutorul unei pensete și se așază cu conul în sus într-un creuzet. Creuzetul se fixează într-un triunghi de calcinare pe un inel metalic și se încălzește încet, la flacără

mică. La aprinderea hîrtiei se scoate becul de sub creuzet, iar apoi se încălzește la temperatură maximă (fig. 19). După terminarea calcinării se scoate becul de gaz de sub creuzet, se prinde creuzetul cu un cleşte de laborator încălzit în flacără (pentru a evita spargerea creuzetului) şi se aşază în exsicator.

Teme. 1. Efectuați practic calcinarea într-un creuzet a sulfatului de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Urmăriți și explicați fenomenele.

2. Efectuați practic toate operațiile învățate: precipitare, decantare, spălare, filtrare, uscare, calcinare. Urmăriți și explicați fenomenele pentru obținerea $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$.

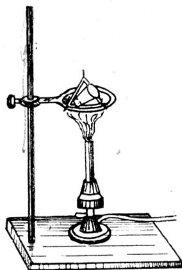


Fig. 19. Calcinarea.

2.8. MĂSURAREA MASELOR ŞI VOLUMELOR

Cîntărirea se efectuează cu ajutorul balanțelor care pot fi de mai multe tipuri. În laboratoarele de chimie se folosesc următoarele tipuri de balanțe, clasificîndu-le după precizia lor:

— balanțe tehnice cu precizie de ordinul gramelor;

— balanțe farmaceutice cu precizie de 1 pînă la 10 mg;

— balanțe analitice (se vor studia în clasa a X-a);

— balanțe speciale.

Toate tipurile de balanțe au ca principală caracteristică *sensibilitatea*, ceea ce arată sarcina minimă care poate provoca devierea acului indicator. Sensibilitatea nu trebuie să depindă de sarcina cîntărită, ea trebuie să fie o mărime constantă.

Pentru efectuarea cîntăririi, balanțele se aşază pe suprafețe perfect orizontale. Înainte de cîntărire trebuie verificată starea de echilibru a balanței. În cazul substanțelor în stare de pulbere, higroscopice, caustice, lichide se face mai întîi tara vasului (ambalajului) şi apoi se trece la cîntărirea substanței. Substanțele toxice se cîntăresc sub nişă.

Cu balanțele tehnice de laborator se pot efectua cîntăriri pînă la 5 kg, iar cu balanțele farmaceutice pînă la 1 kg, putîndu-se folosi, în ultimul caz, şi greutăți sub un gram, din truse.

Principalele metode de cîntărire sînt:

a) *Metoda directă.* Obiectul de cîntărit se aşază pe talerul din stînga al balanței, iar masele marcate pe cel din dreapta, pînă la echilibrare.

b) *Metoda tarării.* Obiectul se aşază pe talerul stîng al balanței, iar pe cel drept se pun alice de plumb, bile de sticlă sau mase marcate, pînă la echilibrare. Se scoate apoi corpul de cîntărit de pe talerul stîng, iar în locul

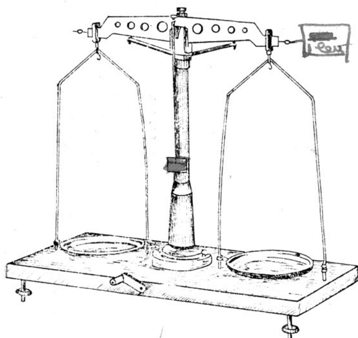


Fig. 20. Balanță tehnică.

lui, pînă la echilibrare, se așază mase marcate. Suma maselor marcate de pe talerul stîng reprezintă masa obiectului.

c) *Metoda cîntăririi duble.* Obiectul se cîntărește pe talerul stîng, apoi și pe cel drept. Masa reală a obiectului este dată de media aritmetică a celor două cîntăriri (fig. 20).

Măsurarea volumelor se poate efectua cu pipete gradate, pipete cu bulă, biurete, cilindri gradați, baloane cotate. Citirea se face perpendicular pe gradație.

CAPITOLUL 3

REACȚII ȘI REACTIVI ANALITICI

În practica analitică se întîlnesc o varietate de reacții chimice, de diferite tipuri care servesc la identificarea, separarea sau determinarea ionilor.

Substanțele care servesc la producerea reacțiilor chimice se numesc *reactivi chimici.* Este dificil de a da o definiție corectă pentru noțiunea de reactiv analitic, dar acesta poate fi definit ca fiind *o substanță ce permite sau înlesnește efectuarea unei analize chimice.* Chimia analitică are astăzi la îndemînă un număr considerabil de substanțe care servesc drept reactivi analitici.

O reacție analitică trebuie să fie o transformare chimică ușor de observat, să pună în evidență cantități minime de substanță și să fie caracteristică; de exemplu:

— formarea sau dizolvarea unui precipitat,

— apariția sau dispariția unei culori,

— degajarea unui gaz cu miros caracteristic sau colorat etc.

O reacție analitică trebuie să fie totală, rapidă și specifică pentru cît mai puțini ioni sau, pe cît posibil, pentru un singur ion.

3.1. CARACTERISTICILE REACȚIILOR (REACTIVILOR ANALITICI)

Proprietățile principale ale reactivilor și reacțiilor chimice analitice sînt: sensibilitatea și specificitatea.

3.1.1. SENSIBILITATEA REACTIVILOR (REACȚIILOR)

Sensibilitatea unui reactiv (sau reacții) este exprimată prin puterea lui de decelare a unei cantități minime de substanță. Această cantitate minimă este numită limită de recunoaștere, limită de detecție sau limită de sensibilitate (L_R) și se exprimă în micrograme: 1 $\mu g(\gamma) = 10^{-6}$ g $= 10^{-9}$ kg. Cantitatea minimă de substanță se găsește într-un anumit volum de soluție luat în lucru (1 $\mu l = 10^{-6}$ l $= 10^{-9}$ m^3).

Deci, sensibilitatea unei reacții de identificare este dată de cantitatea minimă de substanță și de volumul soluției luate în lucru. Un reactiv este cu atît mai sensibil cu cît permite decelarea unor concentrații cît mai mici.

Temă. Într-o eprubetă, peste o sare de Fe(III), se adaugă o soluție de tiocianat (rodanură) de amoniu, potasiu sau sodiu (NH_4SCN, KSCN, NaSCN). Ce se observă?
În altă eprubetă se prepară o soluție foarte diluată de sare Fe(III) (urme) și se repetă experiența. Ce se observă?
Se adaugă 1 cm^3 eter, se agită. Ce se observă?

S-a stabilit că limita de sensibilitate a acestei reacții este de $4 \cdot 10^{-5}$ moli$\cdot l^{-1}$ de Fe^{3+}. Sensibilitatea reacției crește prin folosirea eterului care extrage colorația.

Să urmărim acum care sînt factorii care influențează sensibilitatea reacțiilor (reactivilor).

Teme. 1. a. Într-o eprubetă, peste soluția unei sări de Hg^{2+} se adaugă o picătură de KI. Se observă ....
— Ecuația reacției este: $Hg^{2+} + K^+I^- \longrightarrow$ ...... + ...
— Peste substanța obținută se adaugă în exces soluție de KI. Se observă.............................
b. Peste o soluție de $Co(NO_3)_2$ se adaugă o soluție concentrată de KSCN și acetonă, fără agitare. Se observă ....
c. În altă eprubetă se efectuează aceeași experiență cu o soluție foarte diluată de KSCN (se adaugă apă). Se observă ......
Deducem că sensibilitatea reacțiilor e influențată de......
2. În două eprubete se toarnă cîte 1 ml soluție Pb^{2+} peste care se adaugă soluție HCl 1n, în prima eprubetă la rece, în a doua la fierbere. Se observă....................
— Ecuația reacției este: $Pb(NO_3)_2 + HCl \longrightarrow$ ...... + ...
Deducem că sensibilitatea reactivilor depinde de ....
3. Pentru identificarea ionului cromat CrO_4^{2-} se folosește H_2O_2, eter și H_2SO_4.
a. Într-o eprubetă se iau 0,4—0,5 ml H_2O_2, se acidulează cu puțin H_2SO_4, se adaugă 0,5 ml eter și cîteva picături dintr-o soluție de cromat, se agită eprubeta, răcind-o în curent de apă. Apare o culoare ....
Culoarea dispare repede, fiind instabilă la temperatura camerei.

b. În altă eprubetă se introduce 1 ml soluție de CrO_4^{2-}, se adaugă 0,5 ml H_2O_2, se acidulează cu H_2SO_4, iar la sfîrșit se adaugă 0,5 ml eter. Se observă ....

Concluzie. Sensibilitatea reacțiilor e influențată de...........

4. a. Pe o bucățică de hîrtie de filtru se pune o picătură de soluție de Ni^{2+} și se adaugă o picătură de soluție de α-dimetilglioximă (un reactiv organic). Se observă ....
b. Se repetă experiența, dar înaintea adăugării reactivului se acidulează cu acid acetic sau se ține hîrtia deasupra unei sticle cu amoniac. Se observă......................
Deducem că sensibilitatea reacțiilor depinde de...............
5. Se repetă experiența 1.b., iar în altă eprubetă se ia un amestec de săruri Co^{2+} și Fe^{3+} peste care se adaugă KSCN, apoi acetonă. Se observă............................
Deducem că sensibilitatea reacțiilor e influențată de..........
6. a. Se încearcă experiența de identificare a Ni^{2+} cu α-dimetilglioximă, în trei moduri:
— în eprubetă,
— pe o hîrtie de filtru,
— pe o lamă de microscop (adăugînd cîte o picătură din fiecare substanță și amestecînd cu o baghetă de sticlă). Se privește la microscop.
b. Se încearcă cele trei tehnici de lucru și la reacția de recunoaștere a ionului Hg^{2+} cu o sare de Co^{2+} și tiocianat de amoniu. În care din cele trei metode sensibilitatea e mai mare, în ambele cazuri?
Deducem că sensibilitatea reacțiilor depinde de...............

Concluzie. Am stabilit prin verificări practice că sensibilitatea reacțiilor (reactivilor) este influențată de:
— concentrația reactivilor,
— temperatură,
— succesiunea adăugării reacțiilor,
— mediu de reacție (*p*H),
— prezența altor ioni,
— tehnica de lucru.

3.1.2. SPECIFICITATEA REACTIVILOR (REACȚIILOR)

În afară de sensibilitate, o condiție esențială pe care trebuie s-o îndeplinească reactivul este specificitatea. O reacție este specifică pentru un ion cînd ea permite identificarea lui în prezența altor ioni. Specificitatea unui reactiv este invers proporțională cu numărul ionilor care reacționează cu el.

Reactivii pot fi clasificați astfel:

reactivi —

- → *de grupă (comuni)*, reacționează asemănător cu un grup mare de ioni. De exemplu: H_2S, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$, HCl, H_2SO_4, HNO_3, NH_3, $NaOH$ etc.
  $(NH_4)_2S$ precipită, de exemplu, ionii Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+} etc.
- → *selectivi*, în anumite condiții de lucru reacționează cu un număr mic de ioni. De exemplu, ionul PO_4^{3-} dă precipitate cu ionii Al^{3+}, Bi^{3+}, Mg^{2+} etc.
- → *specifici*, în condiții bine determinate reacționează cu un singur ion. De exemplu, α-dimetil-glioxima dă un precipitat roșu-carmin, în mediu bazic, cu Ni^{2+}, în prezența majorității cationilor.
- → *absolut specifici* sînt reactivii care ar reacționa cu un singur ion, indiferent de condiții (sînt foarte rari).

Aceasta este o împărțire arbitrară, reactivii de grupă în anumite condiții devenind reactivi selectivi, sau cei selectivi pot fi reactivi specifici și invers.

Atît specificitatea cît și selectivitatea, așa cum am constatat, sînt strîns legate de condițiile de lucru.

3.2. CLASIFICAREA REACȚIILOR CHIMICE

Clasificarea reacțiilor chimice în chimia analitică se poate face după mai multe criterii.

3.2.1. DUPĂ SENSUL DE DESFĂȘURARE

- 3.2.1.1. reacții totale (ireversibile)
  - a. cu degajare de gaz
  - b. cu formare de substanțe greu solubile
  - c. cu formare de substanțe greu disociabile
- 3.2.1.2. reacții parțiale (reversibile)

Aceasta este o împărțire convențională, deoarece orice reacție este mai mult sau mai puțin reversibilă.

3.2.2. DUPĂ NATURA LOR

- 3.2.2.1. reacții cu schimb de protoni
- 3.2.2.2. reacții cu schimb de electroni
- 3.2.2.3. reacții cu formare de precipitat
- 3.2.2.4. reacții cu formare de substanțe complexe

3.2.3. DUPĂ STAREA DE AGREGARE A SUBSTANŢELOR REACTANTE ŞI DUPĂ MODUL DE EXECUŢIE
- a. reacţii pe cale uscată (se execută în analiza preliminară)
- b. reacţii pe cale umedă (reacţiile se petrec în soluţie între ioni)

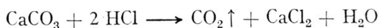
3.2.1. CLASIFICAREA DUPĂ SENSUL DE DESFĂŞURARE

3.2.1.1. REACŢII TOTALE SAU IREVERSIBILE

Acestea sînt reacţiile care practic decurg total. Dintre cele aplicate în chimia analitică se amintesc:

a. **Reacţiile cu formare de substanţă gazoasă**

Substanţa gazoasă formată părăseşte sistemul. Prin sistem se înţelege în chimie o substanţă sau un amestec de substanţe cuprins în spaţiul înconjurător, într-un volum izolat. De exemplu:



$$CaCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow CO_2\uparrow + CaCl_2 + H_2O$$



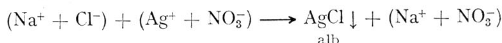
$$FeS + 2\,HCl \longrightarrow H_2S\uparrow + FeCl_2$$

b. **Reacţiile cu formare de precipitat**



Exemplu: $NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$

Deoarece reacţiile utilizate în chimia analitică se petrec în soluţie între ioni, e mai comod să se scrie ecuaţiile sub formă ionică. Astfel, ecuaţia de mai sus se poate scrie:



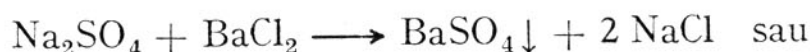
$$(Na^+ + Cl^-) + (Ag^+ + NO_3^-) \longrightarrow \underset{\text{alb}}{AgCl\downarrow} + (Na^+ + NO_3^-)$$

sau mai simplu:

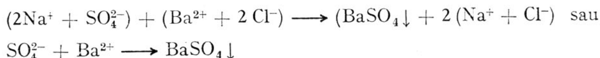


$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$, restul ionilor regăsindu-se şi după reacţie.

Alte exemple:



$Na_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2\,NaCl$ sau

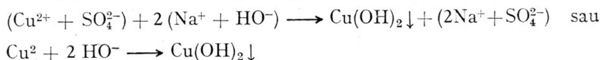


$(2Na^+ + SO_4^{2-}) + (Ba^{2+} + 2\,Cl^-) \longrightarrow (BaSO_4\downarrow + 2\,(Na^+ + Cl^-)$ sau

$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$



$CuSO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$ sau



$(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + 2\,(Na^+ + HO^-) \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow + (2Na^+ + SO_4^{2-})$ sau

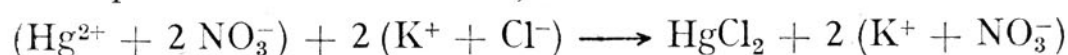
$Cu^2 + 2\,HO^- \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow$

Temă. Să se efectueze practic reacţiile de mai sus şi să se noteze observaţiile.

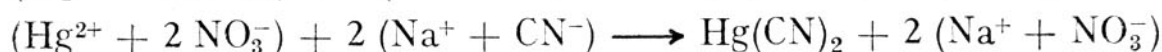
c. **Reacțiile cu formare de substanțe solubile, dar puțin disociate.**

Sînt unele substanțe care, deși sînt solubile, nu se desfac în ioni în soluție (nu disociază, nu ionizează), ca de exemplu: apa, multe săruri de Hg^{2+} etc.

Exemple de astfel de reacții:



$$(Hg^{2+} + 2\,NO_3^-) + 2\,(K^+ + Cl^-) \longrightarrow HgCl_2 + 2\,(K^+ + NO_3^-)$$



$$(Hg^{2+} + 2\,NO_3^-) + 2\,(Na^+ + CN^-) \longrightarrow Hg(CN)_2 + 2\,(Na^+ + NO_3^-)$$

Datorită disociației scăzute a $Hg(CN)_2$, această sare este folosită la tratamentul sifilisului. Deși ionul Hg^{2+} și CN^- sînt extrem de toxici pentru om și microorganisme, totuși $Hg(CN)_2$ poate fi folosită drept medicament, tocmai datorită proprietății de a forma puțini ioni, care nu dăunează organismului uman, dar sînt suficienți pentru distrugerea bacteriilor.

3.2.1.2. REACȚII PARȚIALE (REVERSIBILE)

Sînt reacțiile în care reactanții nu reacționează în întregime. Multe dintre acestea sînt reacții reversibile, adică produșii de reacție pot reacționa între ei formînd substanțele inițiale. Reacțiile reversibile se notează cu $\rightleftharpoons$, semnul $\longrightarrow$ corespunzînd reacției directe, iar semnul $\longleftarrow$ reacției inverse.

Fiecare reacție se produce cu o anumită viteză. Viteza de reacție arată variația cantității de substanță în unitatea de timp.

Se consideră reacția:

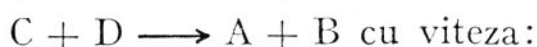


$$A + B \longrightarrow C + D$$

Viteza de reacție este proporțională cu concentrația reactanților (notate cu [A] și [B]).

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

Dar poate avea loc și reacția inversă:



$$C + D \longrightarrow A + B \text{ cu viteza:}$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

k_1, k_2 — constante de viteză de reacție.

În timp ce viteza v_1 scade, din cauza scăderii concentrațiilor reactanților, viteza v_2 crește, datorită creșterii concentrațiilor substanțelor C și D.

În momentul în care vitezele devin egale, se spune că s-a atins echilibrul chimic, la temperatura respectivă. Ecuația reversibilă se poate scrie:



$A + B \rightleftharpoons C + D$

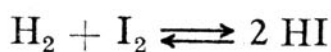
$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \qquad \frac{k_1}{k_2} = K$$

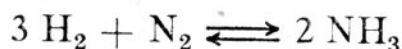
$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

K este constanta de echilibru, iar relația exprimă *legea acțiunii maselor* care poate fi enunțată astfel: *la echilibru, raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților este o constantă.*

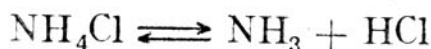
Exemple de reacții reversibile:



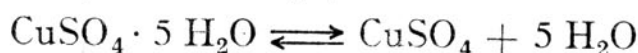
$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$



$$3\,H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$



$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$



$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + 5\,H_2O$$

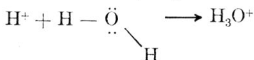
Ultimele două reacții se întîlnesc în analiza calitativă, la reacții preliminare sau la analiza preliminară.

Echilibrele pot fi deplasate spre stînga sau spre dreapta prin modificarea unuia din factorii de care depind: concentrație, presiune, temperatură. Deplasarea echilibrului se face conform *principiului lui Le Châtelier: „dacă asupra unui sistem în echilibru se acționează din exterior cu o constrîngere, echilibrul se deplasează în sensul micșorării acțiunii exterioare"*.

3.2.2. CLASIFICAREA DUPĂ NATURA REACȚIILOR

3.2.2.1. REACȚII CU SCHIMB DE PROTONI

Protonul este cunoscut ca particula elementară cu masa 1 și sarcina electrică + 1, ($_{+1}^{1}p$) și este identic cu ionul de H^+. Acest ion nu poate exista în stare liberă în soluție apoasă ci numai hidratat.



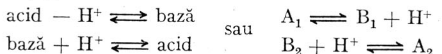
$$H^+ + H - \ddot{O} - H \longrightarrow H_3O^+$$

H_3O^+ se numește ion hidroniu sau oxoniu.

Cercetări mai noi au arătat că un proton e însoțit întotdeauna în soluție apoasă de patru molecule de apă, punîndu-se în evidență ionul $H_9O_4^+$. Pentru ionul HO^- aceleași cercetări arată o structură similară $H_7O_4^-$ (HO^- hidratat cu trei molecule de apă).

Reacțiile cu schimb de protoni (protolitice) sînt foarte des întîlnite în chimia analitică.

Brönsted și Lowry au fundamentat teoria protolitică (sau protonică) a acizilor și bazelor, pe baza transferului de protoni. Astfel: *acizii sînt substanțe capabile să cedeze protoni* iar *bazele substanțe capabile să accepte protoni*. Conform acestei teorii acidul, prin cedare de protoni, se transformă în baza sa conjugată, iar baza, prin acceptare de protoni, se transformă într-un acid conjugat.

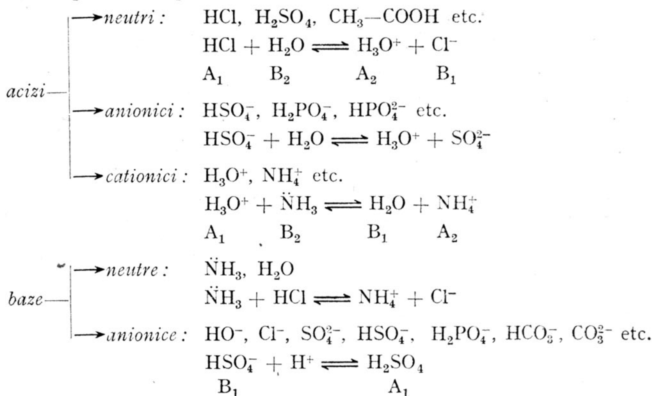


$$\begin{matrix} \text{acid} - H^+ \rightleftharpoons \text{bază} \\ \text{bază} + H^+ \rightleftharpoons \text{acid} \end{matrix} \quad \text{sau} \quad \begin{matrix} A_1 \rightleftharpoons B_1 + H^+ \\ B_2 + H^+ \rightleftharpoons A_2 \end{matrix}$$

B_1 este baza conjugată acidului A_1, iar A_2 acidul conjugat bazei B_2. Unui acid tare îi corespunde o bază conjugată slabă și invers.

Conform acestei teorii, noțiunile de acid și bază nu înseamnă clase de substanțe, ci anumite comportări.

Teoria protolitică permite următoarea clasificare:



acizi — *neutri:* HCl, H_2SO_4, $CH_3{-}COOH$ etc.

$$\underset{A_1}{HCl} + \underset{B_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{A_2}{H_3O^+} + \underset{B_1}{Cl^-}$$

acizi — *anionici:* HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} etc.

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

acizi — *cationici:* H_3O^+, NH_4^+ etc.

$$\underset{A_1}{H_3O^+} + \underset{B_2}{\ddot{N}H_3} \rightleftharpoons \underset{B_1}{H_2O} + \underset{A_2}{NH_4^+}$$

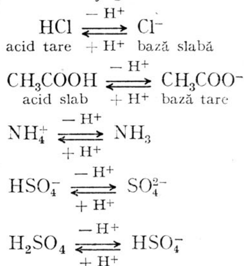
baze — *neutre:* $\ddot{N}H_3$, H_2O

$$\ddot{N}H_3 + HCl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

baze — *anionice:* HO^-, Cl^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, HCO_3^-, CO_3^{2-} etc.

$$\underset{B_1}{HSO_4^-} + H^+ \rightleftharpoons \underset{A_1}{H_2SO_4}$$

Exemple de acizi și baze conjugate:



$$\underset{\text{acid tare}}{HCl} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{bază slabă}}{Cl^-}$$

$$\underset{\text{acid slab}}{CH_3COOH} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{bază tare}}{CH_3COO^-}$$

$$NH_4^+ \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} NH_3$$

$$HSO_4^- \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} SO_4^{2-}$$

$$H_2SO_4 \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} HSO_4^-$$

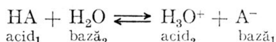
Reacțiile cu schimb de protoni se pot clasifica în:

a. reacții de disociere sau ionizare,
b. reacții de neutralizare,
c. reacții de deplasare,
d. reacții de hidroliză.

În realitate nu se poate face o separare și distincție netă între aceste reacții.

a. **Reacții de ionizare (disociere)**

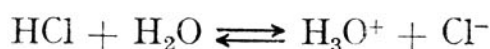
În cazul dizolvării acizilor în apă, conform teoriei protolitice, are loc reacția:



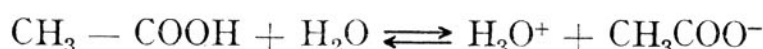
$$\underset{\text{acid}_1}{HA} + \underset{\text{bază}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{bază}_1}{A^-}$$

A^- este baza conjugată acidului HA, iar H_3O^+ este acidul conjugat bazei H_2O.

Exemple:



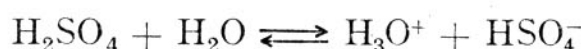
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$



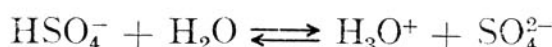
$$CH_3 - COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

Acizii polibazici ionizează în trepte. Acizii polibazici sînt acizi care cedează mai mulți protoni.

Exemplu:



$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$



$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

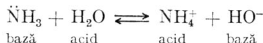
Temă. Scrieți ionizarea acizilor H_3PO_4, H_2S, HNO_3. Explicați de ce, în prima treaptă de ionizare, un acid polibazic ionizează mai puternic decît în ultimele.

O bază poate ioniza astfel:



$$\underset{\text{bază}}{B:} + \underset{\text{acid}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}}{BH^+} + \underset{\text{bază}}{HO^-}$$

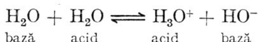
Exemplu:



$$\underset{\text{bază}}{\ddot{N}H_3} + \underset{\text{acid}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}}{NH_4^+} + \underset{\text{bază}}{HO^-}$$

Din exemplele de mai sus se poate observa că apa are în mediu acid caracter de bază, iar în mediu bazic are caracter acid. Se poate spune că apa sau dizolvanții cu comportare analogă (NH_3, alcool) au *caracter acido-bazic* sau *amfoter*. Acești dizolvanți se numesc *amfoliți*, *amfiprotolitici* sau *amfiprotici*.

Caracterul amfoter al apei se poate evidenția prin *reacția de autoprotoliză:*



$$\underset{\text{bază}}{H_2O} + \underset{\text{acid}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}}{H_3O^+} + \underset{\text{bază}}{HO^-}$$

Pentru simplificare se poate scrie:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^-$ înțelegînd însă protonul hidratat. Aplicînd acestei reacții de echilibru legea acțiunii maselor:

$$K_d = \frac{[H_3O^+] \cdot [HO^-]}{[H_2O]^2} \quad \text{sau} \quad K_d = \frac{[H^+] \cdot [HO^-]}{[H_2O]},$$

unde K_d — constanta de ionizare (disociere).

S-a stabilit că K_d, la 22°C este egal cu $1{,}8 \cdot 10^{-16}$. Numărul moleculelor de apă care ionizează fiind foarte mic în comparație cu numărul total de molecule, $[H_2O]$ se poate considera constantă și se introduce în constanta K_d.

$$[H_2O] = [H^+] \cdot [HO^-] \quad \text{sau} \quad K_d [H_2O] = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$$

Produsul $[H^+] \cdot [HO^-]$ poartă numele de produsul ionic al apei.

$$P_{H_2O} = [H^+][HO^-]$$

S-a calculat că la 22°C el este egal cu 10^{-14} moli/litru. Deci

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{[HO^-]} \quad \text{și} \quad [HO^-] = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$$

rezultă că la apă: $[H^+] = [HO^-]$ și deci se poate scrie:

$$[H^+]^2 = [HO^-]^2 = P_{H_2O} = 10^{-14}$$

de unde $[H^+] = [HO^-] = \sqrt{P_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$. Concentrațiile $[H^+]$ și $[HO^-]$ indică caracterul acido-bazic al soluțiilor. Astfel:

$[H^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ moli/l, soluție neutră

$[H^+] > [HO^-]$, $[H^+] > 10^{-7}$ moli/l, soluție acidă

$[H^+] < [HO^-]$, $[H^+] < 10^{-7}$ moli/l, soluție bazică

În chimia analitică, pentru a indica mediul de reacție, se folosește noțiunea de *p*H, care se va studia în clasa a X-a. Acum vom arăta doar corespondența dintre $[H^+]$, $[HO^-]$ și *p*H, care reprezintă exponentul cu semn schimbat al concentrației ionilor de H^+ sau H_3O^+.

HO^-	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
H^+	1°	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
*p*H	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

← caracter acid   neutru   caracter bazic →

*p*H-ul unei soluții se stabilește în laborator cu ajutorul hîrtiei indicator de *p*H sau a soluției indicator.

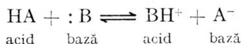
În cazul reacției de ionizare (disociere) se introduce și noțiunea de grad de disociere sau grad de ionizare, notat cu α.

$$\alpha = \frac{\text{nr. de molecule ionizate}}{\text{nr. total de molecule}}$$

$0 < \alpha < 1$ și se exprimă în procente.

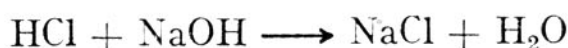
b. **Reacții de neutralizare**

Reacția de neutralizare este reacția exotermă dintre un acid și o bază.



$$\underset{\text{acid}}{HA} + \underset{\text{bază}}{:B} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}}{BH^+} + \underset{\text{bază}}{A^-}$$

De exemplu:



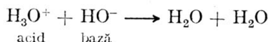
$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

în soluție fiind prezenți ionii, se poate scrie:



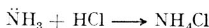
$$(H_3O^+ + Cl^-) + (Na^+ + HO^-) \longrightarrow Na^+ + Cl^- + 2\,H_2O$$

reacția care are loc propriu-zis este:



$$\underset{\text{acid}}{H_3O^+} + \underset{\text{bază}}{HO^-} \longrightarrow H_2O + H_2O$$

Alt exemplu:



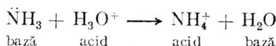
$$\ddot{N}H_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

în soluție:



$$\ddot{N}H_3 + (H_3O^+ + Cl^-) \longrightarrow NH_4^+ + Cl^- + H_2O$$

reacția care are loc este:

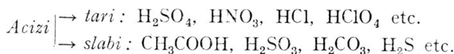


$$\underset{\text{bază}}{\ddot{N}H_3} + \underset{\text{acid}}{H_3O^+} \longrightarrow \underset{\text{acid}}{NH_4^+} + \underset{\text{bază}}{H_2O}$$

c. **Reacții de deplasare**

După unii autori, reacții cu schimb de protoni sînt considerate și reacțiile de deplasare ale acizilor slabi de către acizii tari și ale bazelor slabe de către bazele tari.

Acizii tari sînt acizii care cedează ușor protoni, iar acizii slabi sînt acei care cedează greu protoni.



Acizi → *tari:* H_2SO_4, HNO_3, HCl, $HClO_4$ etc.
→ *slabi:* CH_3COOH, H_2SO_3, H_2CO_3, H_2S etc.

Tăria unui acid este dată de valoarea constantei de aciditate, K_a, care se deduce astfel:



$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

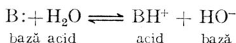
Aplicînd legea acțiunii maselor:

$$K = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]\,[H_2O]}$$

Apa este și dizolvant, fiind în cantitate mare, concentrația sa se poate considera constantă:

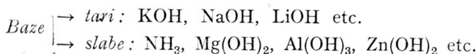
$$K \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_a \qquad K_a = K \cdot [H_2O]$$

Anolog se poate deduce constanta de bazicitate, care indică tăria unei baze.



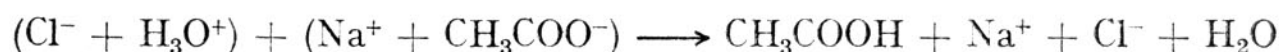
$$\underset{\text{bază}}{B:} + \underset{\text{acid}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}}{BH^+} + \underset{\text{bază}}{HO^-}$$

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [HO^-]}{[B] \cdot [H_2O]} \qquad K_b = \frac{[BH^+] \cdot [HO^-]}{[B]}$$



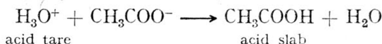
Baze → *tari:* KOH, NaOH, LiOH etc.
→ *slabe:* NH_3, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ etc.

Exemple de reacții de deplasare:
— Deplasarea unui acid slab:



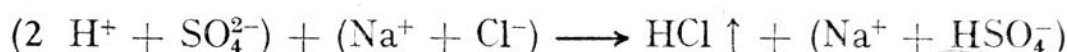
$$(Cl^- + H_3O^+) + (Na^+ + CH_3COO^-) \longrightarrow CH_3COOH + Na^+ + Cl^- + H_2O$$

Reacția propriu-zisă care are loc este:



$$\underset{\text{acid tare}}{H_3O^+} + CH_3COO^- \longrightarrow \underset{\text{acid slab}}{CH_3COOH} + H_2O$$

— Deplasarea unui acid volatil, care părăsește sistemul:



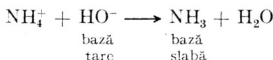
$$(2\ H^+ + SO_4^{2-}) + (Na^+ + Cl^-) \longrightarrow HCl\uparrow + (Na^+ + HSO_4^-)$$

— Deplasarea unei baze slabe:



$$(NH_4^+ + Cl^-) + (Na^+ + HO^-) \longrightarrow NH_3\uparrow + Na^+ + Cl^- + H_2O$$

Reacția propriu-zisă este:



$$NH_4^+ + \underset{\text{bază tare}}{HO^-} \longrightarrow \underset{\text{bază slabă}}{NH_3} + H_2O$$

d. **Reacții de hidroliză**

Unele săruri la dizolvarea în apă nu dau o soluție neutră ($pH = 7$), ci formează soluții slab acide ($pH < 7$) sau slab bazice ($pH > 7$).

Cercetările au stabilit că soluție neutră ($pH = 7$) dau doar sărurile ce provin de la un acid tare și o bază tare. La dizolvarea celorlalte săruri în apă se produce o reacție între ionii sării și ionii apei, reacție numită hidroliză, care este inversă reacției de neutralizare.

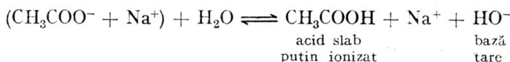
— *Sărurile care provin de la un acid slab și o bază tare* dau soluții cu $pH > 7$.

Temă. Să se studieze comportarea față de un indicator (turnesol, fenolftaleină etc.) a sărurilor înscrise în tabelul nr. 2 în soluție și să se completeze tabelul.

Tabelul nr. 2

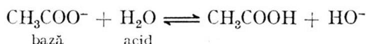
Sarea	Culoarea indicatorului		Caracterul soluției
	turnesol	fenolftaleină	
CH_3COONa			
Na_2S			
Na_2CO_3			

Explicația fenomenelor:



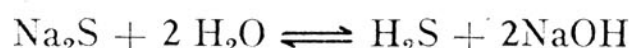
$$(CH_3COO^- + Na^+) + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{acid slab puțin ionizat}}{CH_3COOH} + Na^+ + \underset{\text{bază tare}}{HO^-}$$

Reacția care a avut loc este:



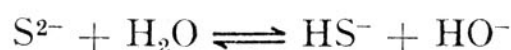
$$\underset{\text{bază}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{acid}}{H_2O} \rightleftharpoons CH_3COOH + HO^-$$

Sărurile acizilor polibazici hidrolizează în trepte:

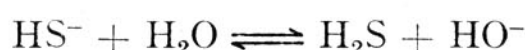


$$Na_2S + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_2S + 2NaOH$$

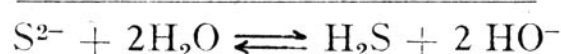
sau:



$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + HO^-$$



$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + HO^-$$



$$S^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2S + 2\,HO^-$$

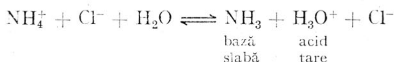
Teme. 1. Să se scrie ecuațiile corespunzătoare pentru hidroliza sărurilor: Na_2CO_3 și Na_3PO_4.

2. Explicați de ce intensitatea culorii diferă în cele trei eprubete folosite la tema din pagina anterioară (tabelul nr. 2).

— *Sărurile care provin de la un acid tare și o bază slabă* dau soluții cu $pH < 7$.

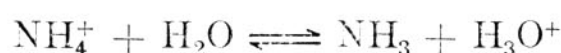
Temă. Se va încerca comportarea următoarelor soluții de săruri față de turnosol și metil-oranj: NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $AlCl_3$ și se va întocmi un tabel asemănător cu tabelul nr. 2. Să se explice variația intensității culorii indicatorului în cele trei soluții.

Explicația fenomenelor:



$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{bază slabă}}{NH_3} + \underset{\text{acid tare}}{H_3O^+} + Cl^-$$

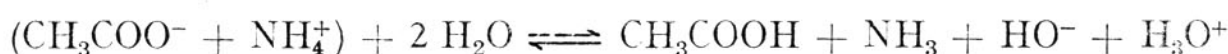
sau:



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

— *Sărurile care provin de la un acid slab și o bază slabă*, cum sînt: CH_3COONH_4, $(NH_4)_2S$, $(CH_3COO)_3Fe$, $(NH_4)_2CO_3$, Al_2S_3, Cr_2S_3 etc., dau soluții cu $pH \approx 7$.

Reacția care are loc este:



$$(CH_3COO^- + NH_4^+) + 2\,H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_3 + HO^- + H_3O^+$$

În funcție de numărul de ioni HO^- și H_3O^+ soluția va fi slab bazică, slab acidă sau neutră.

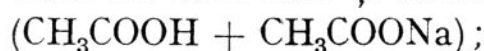
Temă. Scrieți ecuațiile reacțiilor de hidroliză ale sărurilor amintite mai sus. Efectuați practic hidroliza lor.

În analiza chimică se întîlnesc deseori fenomene de hidroliză, uneori dorite, alteori nedorite. De exemplu: hidroliza e dorită atunci cînd vrem să precipite hidroxizi, dar trebuie împiedicată în cazul precipitării sărurilor·

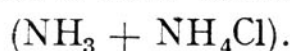
Frînarea unei reacţii de hidroliză se poate face prin introducerea unei cantităţi mici de acid (în cazul hidrolizei acide), sau a unei cantităţi mici de bază (în cazul hidrolizei bazice).

O noţiune des întîlnită în chimia analitică este cea de *soluţie tampon.* Acestea pot fi formate:

— dintr-un acid slab şi sarea sa cu o bază tare, de exemplu:


$(CH_3COOH + CH_3COONa)$;

— dintr-o bază slabă şi sarea sa cu un acid tare, de exemplu:


$(NH_3 + NH_4Cl)$.

Soluţiile tampon prezintă importanţă mare în chimia analitică la separarea şi identificarea ionilor datorită proprietăţii pe care o au de a menţine *p*H-ul constant la adăugarea unei cantităţi de acid sau bază tare. Un rol important îl au în biologie şi agricultură.

3.2.2.2. REACŢII CU SCHIMB DE ELECTRONI

În analiza chimică se întîlneşte un număr foarte mare de reacţii cu transfer de electroni numite şi *reacţii de oxido-reducere (redox)*, de aceea acestea prezintă o importanţă deosebită pentru chimia analitică. Reacţiile se realizează printr-un transfer de electroni de la un atom sau ion la altul.

Oxidarea este o cedare de electroni, deci o creştere de sarcină pozitivă (sau scădere de sarcină negativă).

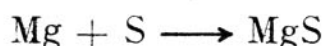
Reducerea este o acceptare de electroni, deci o creştere de sarcină negativă (sau scădere de sarcină pozitivă).

Oxidantul produce oxidarea, *este un acceptor de electroni* (el se reduce). Oxidanţi pot fi unele elemente electronegative (nemetale), ca: O_2, Cl_2, S etc., sau substanţe compuse, ca: H_2O_2, $KClO_3$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, HNO_3 etc.

Reducătorul produce reducerea, este *un donor de electroni* (el se oxidează). Reducători pot fi: metalele, H_2, C, CO, H_2S etc.

Întotdeauna oxidarea este însoţită de o reducere, şi invers. De aceea fenomenul se numeşte oxido-reducere.

De exemplu:


$Mg + S \longrightarrow MgS$

Mg: $- 2e^- \longrightarrow Mg^{2+}$ oxidare, magneziul este reducător.

$S + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$ reducere, sulful este oxidant.

Numărul de oxidare notat N.O. (stare de oxidare sau grad de oxidare) este sarcina reală sau formală a unui atom participant la o reacţie redox. În compuşii covalenţi se atribuie număr de oxidare negativ elementului cu electronegativitate mai mare şi număr de oxidare pozitiv elementului cu electronegativitate mai mică. De exemplu, în HCl, N.O. pentru Cl este -1, iar pentru H este $+1$. Pentru calcularea numerelor de oxidare trebuie reţinute următoarele reguli:

— substanțele în stare elementară au N.O. zero: H_2°; O_2°; Cl_2°; S°; C°; Na°; Cu°, Fe° etc.
— în compușii ionici numerele de oxidare sînt egale cu sarcina electrică a ionului: Na^+, Ca^{+2}, Al^{+3}, O^{-2}, Cl^-, SO_4^{-2}, NO_3^- etc.
— hidrogenul în compușii covalenți are N.O. $= +1$, de ex: H^+Cl^-, $H_2^+O^{-2}$
— în hidruri metalice are N.O. $= -1$, de ex: Li^+H^-:
— oxigenul în compușii covalenți sau ionici are N.O. $= -2$, de ex: H_2O^{-2}, SO_2^{-2}, CO_2^{-2}, CaO^{-2}
— în H_2O_2 și în peroxizi (—O—O—) are N.O. $= -1$ (O_2^{2-} sau O^-)
— metalele au întotdeauna N.O. pozitiv
— suma algebrică a numerelor de oxidare într-o substanță compusă neutră este zero de ex: $Ca^{+2}O^{-2}$.

Această regulă ne permite să calculăm N.O. al unui element dintr-un compus. De exemplu, care este N.O. al sulfului în H_2SO_4?
Dacă notăm cu x N.O. pentru sulf, putem scrie:

$$2(+1) + x + 4(-2) = 0; \quad x = +6$$

Temă. Să se calculeze numerele de oxidare ale elementelor în următorii compuși: $SnCl_2$, $SnCl_4$, (F_2O), $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, H_3PO_4, $MnCl_2$, MnO_2, Na_2MnO_4, $KMnO_4$, BaO, BaO_2, PbO_2, NH_3, N_2, NO, N_2O_3, N_2O_4, HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, PCl_3, PCl_5.

a. **Egalarea ecuațiilor reacțiilor redox**

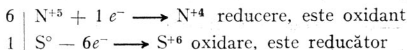
Într-o reacție redox se schimbă întotdeauna numerele de oxidare la cel puțin două elemente.

Pentru egalarea unei reacții redox se întocmește sistemul redox, astfel încît numărul de electroni cedați să fie egal cu numărul de electroni acceptați. De exemplu:



$$HNO_3 + S \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,H_2O + NO_2$$

Se calculează numerele de oxidare care se scriu deasupra elementelor și se alege sistemul redox (elementele care se oxidează și se reduc), calculîndu-se numărul de electroni cedați și acceptați.



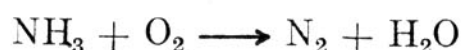
$$\begin{array}{c|l} 6 & N^{+5} + 1\,e^- \longrightarrow N^{+4} \text{ reducere, este oxidant} \\ 1 & S^\circ - 6e^- \longrightarrow S^{+6} \text{ oxidare, este reducător} \end{array}$$

6 este coeficientul azotului redus, iar 1 este coeficientul sulfului oxidat. Se egalează apoi restul atomilor care nu au suferit fenomenul de oxidoreducere:

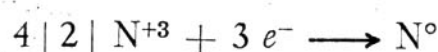
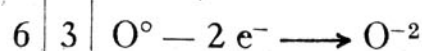


$$6HNO_3 + S \longrightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2\,H_2O$$

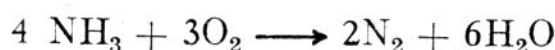
În cazul moleculelor diatomice participante la cuplul redox, dacă numărul de atomi rezultat din sistem este impar, se dublează coeficienții, de exemplu:



$$NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$$

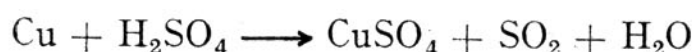



$$\begin{array}{c|c|l} 4 & 2 & N^{+3} + 3\,e^- \longrightarrow N^\circ \\ 6 & 3 & O^\circ - 2\,e^- \longrightarrow O^{-2} \end{array}$$

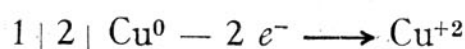
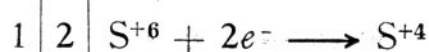


$$4\,NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

În unele cazuri se pot simplifica coeficienții:

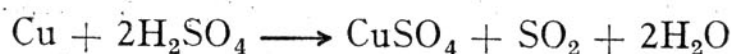


$$Cu + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$$

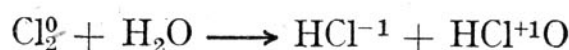
$$\begin{array}{c|c|l} 1 & 2 & Cu^0 - 2\,e^- \longrightarrow Cu^{+2} \\ 1 & 2 & S^{+6} + 2e^- \longrightarrow S^{+4} \end{array}$$

deci ecuația va fi:

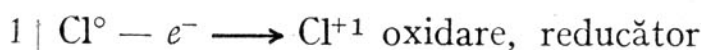
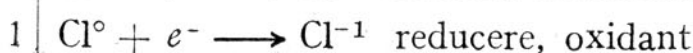


$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Un tip particular de reacții de oxido-reducere sînt cele de *autooxidare*, disproporționare sau dismutație, în care același tip de atomi suferă și oxidarea și reducerea. De exemplu:

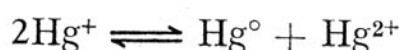


$$Cl_2^0 + H_2O \longrightarrow HCl^{-1} + HCl^{+1}O$$

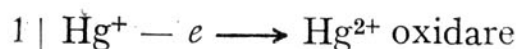
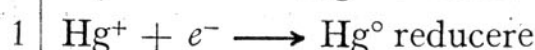



$$\begin{array}{c|l} 1 & Cl^\circ - e^- \longrightarrow Cl^{+1} \text{ oxidare, reducător} \\ 1 & Cl^\circ + e^- \longrightarrow Cl^{-1} \text{ reducere, oxidant} \end{array}$$

sau:



$$2Hg^+ \rightleftharpoons Hg^\circ + Hg^{2+}$$

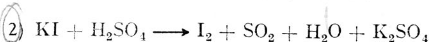



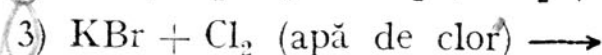
$$\begin{array}{c|l} 1 & Hg^+ - e \longrightarrow Hg^{2+} \text{ oxidare} \\ 1 & Hg^+ + e^- \longrightarrow Hg^\circ \text{ reducere} \end{array}$$

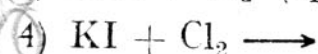
Temă. Să se egaleze următoarele reacții redox, să se efectueze practic reacțiile posibile (în funcție de dotarea laboratorului) și să se treacă rezultatele într-un tabel, după modelul de mai jos.

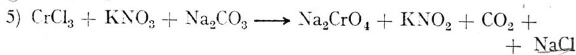
Tabelul nr. 3

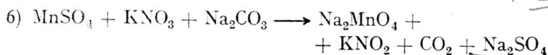
Nr. crt.	Reacția, ecuația	Sistemul redox		Procesul	Caracter	Obs.
1)	$2\,KBr + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + SO_2 + 2\,H_2O + K_2SO_4$	2	$Br^{-1} - e^- \longrightarrow Br^\circ$	Oxidare	Reducător	gaz roșu-brun (Br_2)
		1	$S^{+6} + 2e^- \longrightarrow S^{+4}$	Reducere	Oxidant	
2)						
3)						


2) $KI + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + SO_2 + H_2O + K_2SO_4$

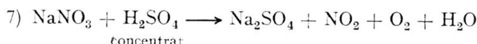

3) $KBr + Cl_2$ (apă de clor) $\longrightarrow$

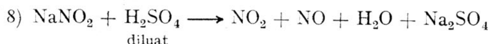

4) $KI + Cl_2 \longrightarrow$

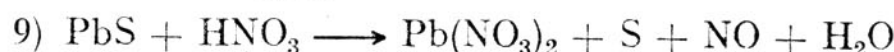

5) $CrCl_3 + KNO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2CrO_4 + KNO_2 + CO_2 + NaCl$

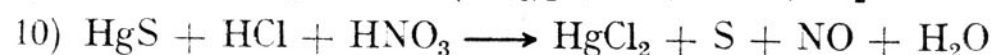

6) $MnSO_4 + KNO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2 + Na_2SO_4$

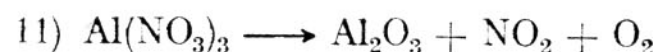
Reacțiile 5) și 6) se execută cu substanțe solide, în creuzet, prin încălzire la flacără.

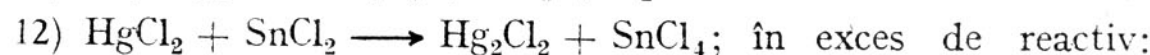

7) $NaNO_3 + \underset{\text{concentrat}}{H_2SO_4} \longrightarrow Na_2SO_4 + NO_2 + O_2 + H_2O$

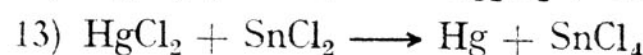

8) $NaNO_2 + \underset{\text{diluat}}{H_2SO_4} \longrightarrow NO_2 + NO + H_2O + Na_2SO_4$

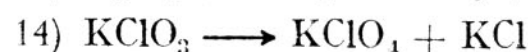

9) $PbS + HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + S + NO + H_2O$

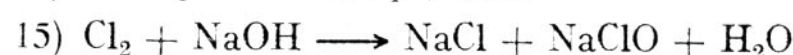

10) $HgS + HCl + HNO_3 \longrightarrow HgCl_2 + S + NO + H_2O$

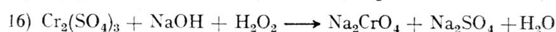

11) $Al(NO_3)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + NO_2 + O_2$

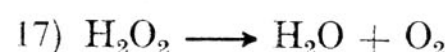

12) $HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$; în exces de reactiv:


13) $HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow Hg + SnCl_4$


14) $KClO_3 \longrightarrow KClO_4 + KCl$


15) $Cl_2 + NaOH \longrightarrow NaCl + NaClO + H_2O$


16) $Cr_2(SO_4)_3 + NaOH + H_2O_2 \longrightarrow Na_2CrO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

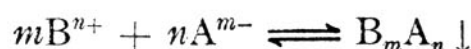

17) $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2$

3.2.2.3. REACȚII CU FORMARE DE PRECIPITAT

În analiza chimică calitativă și cantitativă, așa cum s-a mai arătat în lecțiile anterioare, se folosesc frecvent reacții chimice cu formare de substanțe greu solubile (precipitate) sau de dizolvare a acestora.

Pentru identificarea ionilor e necesar ca reacțiile să fie cît mai caracteristice, cît mai sensibile și specifice, iar pentru separarea ionilor, reacțiile de precipitare trebuie să fie cantitative. În timpul reacțiilor de precipitare unul din participanții la reacție iese din sistem. Reacțiile cu formare de precipitat sînt foarte multe, unele au fost amintite la reacțiile ireversibile, iar altele vor fi întîlnite la identificarea și separarea ionilor.

În general, o reacție de precipitare avînd loc între ioni, se poate scrie:



$$mB^{n+} + nA^{m-} \rightleftharpoons B_mA_n \downarrow$$

De multe ori precipitatele se dizolvă în exces de reactiv. Unele precipitate, cum sînt: Al_2S_3, Cr_2S_3 și altele, pot fi hidrolizate, obținîndu-se produși de hidroliză.

Un fenomen nedorit în analiza chimică, și care trebuie evitat, este formarea uneori a unor soluții coloidale (particulele de precipitat sînt fin divi-

zate în mediu și trec prin hîrtia de filtru). Acest neajuns poate fi înlăturat prin mai multe procedee, cum ar fi:

— adăugarea înainte de precipitare a unei substanțe potrivite: HCl, NH_3, NH_4Cl;

— fierberea sau răcirea soluției coloidale, sau chiar evaporarea la sec;

— precipitarea să se facă la fierbere, dacă nu sînt alte indicații;

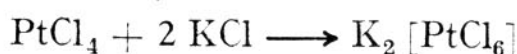
— reactivul de precipitare trebuie adăugat în picături și se agită puternic.

În solvenți organici multe substanțe anorganice sînt mai puțin solubile decît în apă. Așa se explică de ce ionii Pb^{2+}, în soluție foarte diluată, precipită $PbSO_4$ cu H_2SO_4 numai în prezența alcoolului etilic.

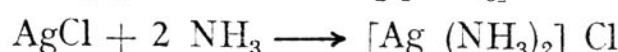
Sînt reacții de precipitare în care precipitatul apare imediat; iar altele au loc după un anumit timp (poate chiar ore). Pentru grăbirea precipitării se procedează la frecarea pereților eprubetei sau a lamei de microscop cu bagheta, sau se agită eprubeta.

3.2.2.4. REACȚII CU FORMARE DE SUBSTANȚE COMPLEXE

Combinațiile complexe sau complecșii sînt așa-numitele combinații de ordin superior, care iau naștere din două molecule neutre:



$$PtCl_4 + 2\,KCl \longrightarrow K_2\,[PtCl_6]$$



$$AgCl + 2\,NH_3 \longrightarrow [Ag\,(NH_3)_2]\,Cl$$

Combinațiile complexe sînt formate dintr-un atom central sau, mai exact, un *ion central* (mai des ionul unui metal tranzițional), și un număr de molecule neutre sau ioni negativi ce posedă electroni neparticipanți, numiți *liganzi* sau *adenzi*. Între ionul central și liganzi există legături coordonative (ionul central este acceptor, iar ligandul donor de electroni). Ionul central împreună cu liganzii formează ionul complex a cărui sarcină se află prin însumarea algebrică a sarcinilor ionului central și a liganzilor. De exemplu:



$$[PtCl_6]^{2-}$$



$$Pt = +4$$

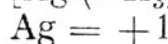


$$Cl = -1 \qquad +4 + 6\,(-1) = -2$$

sau:



$$[Ag\,(NH_3)_2]^{+}$$



$$Ag = +1$$

$NH_3 = 0$ deci ionul complex are sarcina $+1$.

Ionul complex formează sfera interioară a complexului, iar ionii care neutralizează sarcina ionului complex formează sfera exterioară.

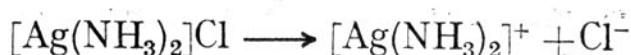
Numărul adenzilor din jurul atomului central se numește *număr de coordinație* și poate fi: 2, 4, 6, 8



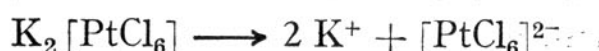
$$[Ag\,(NH_3)_2]\,Cl$$

↓ ion central; ↓ adenzi (liganzi); ↘ număr de coordinație

Combinațiile complexe în soluție ionizează în ionul complex (sfera interioară) și ionii din sfera exterioară:



$$[Ag(NH_3)_2]Cl \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$



$$K_2[PtCl_6] \longrightarrow 2\,K^+ + [PtCl_6]^{2-}$$

Se observă că ionii complecși pot avea sarcină pozitivă sau negativă.

Complecșii sînt mult folosiți în analiza chimică la identificare, datorită culorilor lor intense, atît în cazul celor solubili cît și a celor sub formă de precipitat. Sînt folosiți și la separări, în cazul unor complecși incolori.

Denumirea complecșilor se face ținînd seama de tipul ionului complex (anion sau cation), de valența ionului central și de numărul de liganzi, astfel:

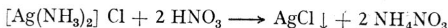
$[Ag(NH_3)_2]\,Cl$	— clorură diaminoargentică sau clorură de diaminoargint (I)
$[Cu(NH_3)_4]\,(OH)_2$	— hidroxid tetraminocupric sau hidroxid de tetraaminocupru (II)
$Co\,[Hg(SCN)_4]$	— tetrarodanomercuriatul de cobalt (II)
$K_3\,[Fe(CN)_6]$	— hexacianoferatul (III) de potasiu
$K_2\,[HgI_4]$	— tetraiodomercuriatul de potasiu
$K_3\,[Co\,(NO_2)_6]$	— hexanitrocobaltiatul de K sau hexanitrocobalt (III) de K
$K_4\,[Fe(CN)_6]$	— hexacianoferatul (II) de K.
$Fe_4\,[Fe(CN)_6]_3$	— hexacianoferatul (II) de Fe (III)
$Fe_3\,[Fe(CN)_6]_2$	— hexacianoferatul (III) de Fe (II)

Temă. Să se prepare următoarele substanțe complexe, completînd ecuațiile și să se noteze observațiile:

1) $NaCl + AgNO_3 \longrightarrow \ldots\ldots + \ldots\ldots$
   $AgCl\downarrow + NH_3 \longrightarrow$
2) $CuSO_4 + NaOH \longrightarrow \ldots. + \ldots.$
   $Cu(OH)_2\downarrow + NH_3$ exces $\longrightarrow$
3) $FeCl_2 + K_3\,[Fe(CN)_6] \longrightarrow \ldots\ldots + \ldots\ldots$
4) $FeCl_3 + K_4\,[Fe(CN)]_6 \longrightarrow \ldots\ldots + \ldots$
5) $Co^{2+} + (NH_4)_2\,[Hg(SCN)_4] \longrightarrow$

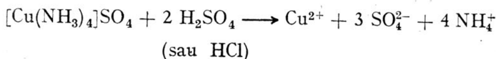
În timpul separărilor sau identificărilor poate avea loc decomplexarea (distrugerea complexului) prin diluare, sub influența luminii, variației de *p*H sau de temperatură, sau prin acțiunea unor agenți chimici.

De exemplu:



$$[Ag(NH_3)_2]\,Cl + 2\,HNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + 2\,NH_4NO_3$$

sau



$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow Cu^{2+} + 3\,SO_4^{2-} + 4\,NH_4^+$$
(sau HCl)

CAPITOLUL 4

ANALIZA CHIMICĂ CALITATIVĂ

4.1. LUAREA PROBELOR

Înainte de a începe o analiză chimică este necesară pregătirea probei care, în practica chimică, este luată din materia primă, din semifabricat sau din produsul finit. Pentru că proba luată în lucru este mică în comparație cu întreaga cantitate de material, trebuie luată o probă medie, recoltată din diferite puncte ale stocului. Metodele pentru luarea probelor medii sînt standardizate în toate sectoarele economice, în funcție de starea de agregare a materialului. Proba luată, la început în cantitate mai mare (pînă la 1—2 kg), se mărunțește (în laborator prin mojarare), se întinde în formă de pătrat sau cerc și se împarte ducînd diagonale sau două diametre perpendiculare. Se iau două sectoare opuse la vîrf, se mojarează și se repetă operațiile de mai sus de cîteva ori. Proba luată pentru analiză este între 0,2—1 g.

4.2. CONDUCEREA ANALIZEI

Pentru identificarea ionilor se pot folosi două metode:

1. *Metoda fracționată* care se bazează pe utilizarea reactivilor specifici sau absolut specifici, deci identificarea unui ion nu este conturbată de prezența celorlalți ioni. În cazul aplicării acestei metode nu are importanță ordinea în care se face identificarea.

2. *Analiza sistematică* care folosește, pe lîngă reacțiile de identificare, reacții de separare, este aplicată cînd reacțiile selective nu sînt destul de sigure și nu se poate mări, printr-o metodă sau alta, selectivitatea. Această metodă este mai mult aplicată, deoarece nu există reactivi specifici pentru fiecare ion. Separarea se bazează în general pe diferența de solubilitate a unor componenți sau pe diferența volatilității componenților. Se pune problema găsirii unor reactivi care să ducă la separarea unor grupe mai mari, iar apoi la separarea fiecărui ion în parte, atunci cînd altfel nu este posibilă identificarea.

Folosindu-se reactivi comuni (reactivi de grupă), cationii pot fi clasificați în cinci grupe analitice. Există mai multe păreri în ce privește clasificarea ionilor. Una se bazează pe ordinea separării succesive a grupelor în analiza sistematică. Alți autori dau o clasificare printr-o analogie cu sistemul periodic. Se dă mai jos clasificarea cationilor în grupe analitice după succesiunea de separare.

În tabel sînt cuprinși doar ionii cei mai uzuali.

La clasificarea prin analogie cu sistemul periodic, numerotarea grupelor se face invers.

Grupa	Reactivul de grupă	Cationii
I (a acidului clorhidric)	HCl $0,3 \simeq 1n$	Ag^{+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}
a-II-a (a hidrogenului sulfurat)	H_2S $pH=0,5$	Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As (III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV)
a-III-a (a sulfurii de amoniu)	$(NH_4)_2S$ $pH=9$	Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}
a-IV-a (a carbonatului de amoniu)	$(NH_4)_2CO_3$ $pH=9$	Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}
a-V-a (a metalelor alcaline)	nu are	Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}

Analiza calitativă sistematică implică următoarele etape:

1) studiul macroscopic (aspectul substanței, miros, culoare),
2) analiza preliminară,
3) solubilizarea (aducerea substanței în soluție),
4) analiza cationilor (separarea și identificarea),
5) analiza anionilor (separarea și identificarea),
6) interpretarea și notarea rezultatelor analizei.

4.3. ANALIZA PRELIMINARĂ

Analiza chimică calitativă propriu-zisă începe cu analiza preliminară, folosindu-se cantități foarte mici de substanță în stare solidă și fin pulverizată. Se efectuează, de fapt, ceea ce s-a amintit în capitolul precedent, reacții pe cale uscată. În cazul în care proba de analizat este o soluție, o parte din ea se evaporă pînă la uscare, pe baie de nisip, iar cu reziduul se efectuează probele preliminare.

Analiza preliminară dă unele indicații demne de a fi luate în seamă pentru mersul analizei, dar nu o poate înlocui.

Probele preliminare mai ultilizate sînt:

1. colorația flăcării;
2. încălzirea în tub închis;
3. formarea perlelor;
4. topirea oxidantă;
5. proba cu NaOH 2n;
6. proba cu H_2SO_4 { a) diluat (2n), b) concentrat, c) concentrat și alcool.

4.3.1. COLORAȚIA FLĂCĂRII

Unele săruri volatile (sub formă de cloruri), introduse la baza flăcării unui bec de gaz, o colorează, ceea ce este un indiciu prețios în analiză. Se procedează astfel: se ia un fir de platină sau o mină de creion, se umezește în soluție de acid clorhidric, se introduce în flacăra oxidantă a unui bec de gaz, repetîndu-se operația pînă cînd flacăra rămîne incoloră. Pe o sticlă de ceas se pune puțină substanță de analizat umezită cu acid clorhidric. Firul sau mina de creion fierbinte se atinge de substanța astfel pregătită și se introduce în flacără de la bază pînă la vîrful conului luminos, urmărindu-se colorația acesteia.

Temă. Să se efectueze practic colorația flăcării pentru următoarele substanțe (încercări separate) și să se completeze tabelul nr. 5.

Tabelul nr. 5

Cationul (elementul) prezent	Culoarea flăcării	Observații
K^+		
Na^+		
Ca^{2+}		Să se încerce în paralel de mai multe ori, pentru reținerea culorilor
Sr^{2+}		
Ba^{2+}		
Cu^{2+}		Numai în cloruri sau bromuri
H_3BO_3		

Temă. Pe o sticlă de ceas se amestecă săruri de K^+, Na^+, Ca^{2+}, Cu^{2+} și se încearcă colorația flăcării. Se observă...........

Concluzie. Această probă este caracteristică numai cînd nu se găsesc în amestec mai mulți cationi care să coloreze flacăra.

4.3.2. ÎNCĂLZIREA ÎN TUB ÎNCHIS

Proba se execută într-un tubușor de sticlă lung de 6—10 cm și cu diametrul de 2 mm. În tub se introduc 0,02—0,03 g substanță. Tubul se încălzește lent, progresiv, în poziție aproape orizontală, pînă la incandescență. Se urmărește stabilitatea, volatilitatea (degajări de gaze, vapori, sublimări), schimbările de culoare, reziduul obținut.

Temă. Se încălzesc în tub închis substanțele enumerate în tabelul nr.6 se urmăresc cu atenție fenomenele și se notează observațiile. Fiecare substanță se încălzește în tub separat.

Tabelul nr. 6

Nr. crt.	Substanța de analizat	Felul produsului obținut	Culoare	Miros	Concluzii
1	$Hg_2(NO_3)_2$	gaz sublimat vapori de apă	galben-brun cenușiu —	sufocant — —	NO_2 Hg subst. hidrat.
2	NH_4Cl				
3	HgI_2				
4	$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$				
5	KI				
6	$FeSO_4$				
7	amidon				

La probele **6** și 7 se va urmări culoarea reziduului; se adaugă peste el puțin azotat de potasiu și se încălzește din nou. Se notează observațiile în tabel.

De reținut. La încălzirea în tub închis se poate obține:

a) sublimat — alb: indică prezența NH^+_4, $HgCl_2$, As_2O_3,
— cenușiu: indică prezența Hg din Hg_2^{2+},
— galben: indică prezența As_2S_3, HgI_2,
— negru: indică prezența HgS, As, I_2 (din ioduri);

b) picături de apă: indică prezența apei de cristalizare;

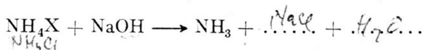
c) compuși volatili: — gaz verde: Cl_2,
— vapori violeți: I_2 (din ioduri),
— gaz incolor cu miros de amoniac, sau de acid clorhidric,
— gaz brun: Br_2, NO_2;

d) reziduu brun-negru — substanțe anorganice: este format din oxizi ai metalelor grele, nu arde la adăugare de KNO_3,
— substanțe organice: arde la adăugare de KNO_3.

4.3.3. FORMAREA PERLELOR

Oxizii unor elemente topiți cu borax ($Na_2B_4O_7.10\,H_2O$) sau cu fosfați ($NaNH_4HPO_4 \cdot 4\,H_2O$) formează sticle (perle) colorate.

Ecuația reacției de obținere a amoniacului este:



$$NH_4X + NaOH \longrightarrow NH_3 + \ldots\ldots + \ldots\ldots$$

Temă. Să se scrie ecuațiile reacțiilor în cazul în care se lucrează cu



NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$.

4.3.6. PROBA CU H_2SO_4

ATENȚIE! *Se lucrează cu multă grijă, cu cantități foarte mici de* H_2SO_4. *Încălzirea se face cu precauție! Pericol de arsuri grave!*

Această probă are drept scop identificarea unor anioni, prin urmărirea degajării gazelor incolore sau colorate, cu sau fără miros. În eprubete se introduc cantități mici de substanță de analizat, în stare solidă, peste care se toarnă puțin H_2SO_4.

a. **Proba cu H_2SO_4 diluat (2n)**

Temă. Pe baza verificărilor experimentale se întocmește și se completează tabelul nr. 8.

Tabelul nr. 8

Nr. crt.	Substanța de analizat	Caracteristica gazului	Gazul degajat	Ecuația chimică	Identificare
1	S^{2-} (sulfură)	incolor, miros de ouă stricate	H_2S	$S^{2-} + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S + SO_4^{2-}$	deasupra eprubetei se ține o hîrtie de filtru îmbibată în soluție de Pb^{2+}. Se observă......
2	Na_2SO_3				
3	Na_2CO_3				
4	$NaNO_2$				
5	CH_3COONa (la cald)				

b. **Proba cu H_2SO_4 concentrat**

Toate sărurile care au reacționat cu H_2SO_4 diluat vor reacționa și cu H_2SO_4 concentrat.

Temă. Să se efectueze reacția dintre H_2SO_4 conc. și sărurile din tabelul nr. 9. Să se completeze tabelul.

Tabelul nr. 9

Nr. crt.	Substanța de analizat	Caracteristica gazului	Gazul degajat	Ecuația reacției	Identificare
1	NaCl				— Cu hîrtie de turnesol umezită; apropiind sticla de NH_3
2	KBr				— culoare — miros
3	KI				— culoare, miros; după reacție se încălzește eprubeta
4	$NaNO_2$ (rece)				— culoare — miros
5	$NaNO_3$ (cald)				— culoare — miros

c. **Proba cu H_2SO_4 concentrat și alcool etilic**

Această probă este folosită pentru recunoașterea ionului acetat (CH_3COO^-) și a ionului borat (BO_3^{3-}).

Pentru identificarea ionului acetat se iau într-o eprubetă cîteva cristale de acetat de sodiu solid, cîteva picături de acid sulfuric concentrat și puțin alcool etilic. Se încălzește eprubeta și se simte un miros plăcut de fructe, dat de esterul format. Esterii sînt compuși organici formați prin reacția dintre un alcool și un acid.

Identificarea ionului borat se face astfel: într-o capsulă sau creuzet de porțelan se pune puțin acid boric, cîteva picături de acid sulfuric concentrat și alcool etilic. Se amestecă cu o baghetă de sticlă și se aprinde conținutul capsulei. Se urmărește culoarea flăcării, care este..........

4.3.7. PROBĂ PRACTICĂ DE CONTROL

Într-un mojar se dă un amestec de cationi și anioni care pot fi identificați prin analiza preliminară. După pulverizarea substanței se efectuează practic toate experiențele studiate și se întocmește un referat, notînd observațiile și ecuațiile după următorul model:

Probă de control nr.......
Analiza preliminară

1. Aspectul substanței: cristale albe și roz.
2. Colorația flăcării: galben intens: Na^+.

3. Încălzirea în tub închis: — vapori de apă: cristalo-hidrat,
— reziduu negru + $KNO_3 \longrightarrow$ arde o parte: substanță organică.
4. Formarea perlelor: — flacără oxidantă — la cald și rece: albastru închis,
— flacără reducătoare — la cald și rece: albastru închis. Rezultat: Co^{2+}.
5. Topirea oxidantă: necaracteristică (culoare verde-albastru, dar la adăugare de CH_3COOH nu trece în violet). Deci nu e Mn^{2+}.
6. Proba cu NaOH 2n: necaracteristică.
7. Proba cu H_2SO_4: a) H_2SO_4 2n — miros de oțet la încălzire, deci CH_3COO^-
$CH_3COO^- + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3COOH + HSO_4^-$
b) H_2SO_4 conc.: miros de oțet,
c) H_2SO_4 conc. + alcool
1) pentru CH_3COOH: miros plăcut de fructe (ester): ion CH_3COO^-
2) pentru BO_3^{3-} — necaracteristică

Concluzie. În proba de analizat am găsit: Na^+, Co^{2+}, CH_3COO^-, apă de cristalizare.

4.4. SEPARAREA ȘI IDENTIFICAREA CATIONILOR

La baza clasificării analitice a cationilor stă solubilitatea sărurilor și hidroxizilor, dar și alte proprietăți, care sînt legate direct de poziția elementelor în sistemul periodic. Solubilitatea este determinată de structura electronică a cationilor respectivi.

Volumele soluțiilor luate în lucru au fost stabilite conform unei convenții internaționale. Pentru reacții:
— în eprubetă: 1 ml soluție,
— pe hîrtie de filtru: 0,03 ml,
— pe lamă de microscop: 0,01 ml.

4.4.1. GRUPA ACIDULUI CLORHIDRIC (I)

4.4.1.1. REACȚII DE IDENTIFICARE

Reactiv de grupă: HCl 0,3—1 n.

Cationii: Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} dau cloruri, sulfuri, ioduri, cromați etc. greu solubili în apă și azotați, acetați, clorați, perclorați solubili. Dintre clorurile grupei, cea mai solubilă este $PbCl_2$, de aceea Pb^{2+} nu precipită complet în grupa I, ci se va găsi și în grupa hidrogenului sulfurat.

Ionul de mercur (I), Hg_2^{2+}, este de forma $^{+}Hg—Hg^{+}$ şi îi sînt caracteristice reacţiile de dismutaţie:



$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^0 + Hg^{2+}$$

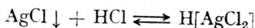
a. **Reacţii comune**

Temă. Să se efectueze practic reacţiile cationilor acestei grupe cu următorii reactivi: HCl (0,3—1n), KI, K_2CrO_4, H_2S. Să se urmărească culorile precipitatelor obţinute şi solubilităţile lor. Pe baza observaţiilor şi a cunoştinţelor acumulate anterior, să se completeze tabelele nr. 10, 11, 12, 13.

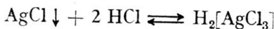
Tabelul nr. 10

Ionul	Reactivul HCl 0,3—1 n. Ecuaţii chimice, observaţii, aspectul produsului.	Solubilitatea produsului. Observaţii, ecuaţii
Ag^+	$Ag^+ + HCl \longrightarrow$ ....↓ + H^+ ....↓ + $NH_3 \longrightarrow$ .... (b) .... + $HNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow$ + ... (b)	a) în HCl concentrat .... b) în NH_3 2 n .... c) în HNO_3 ....
Pb^{2+}	$Pb^{2+} + HCl \longrightarrow$ ......↓ + ...	a) HCl concentrat .... b) apă fierbinte: .... (încălziţi eprubeta) $PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\ Cl^-$
Hg_2^{2+}	$Hg_2^{2+} + HCl \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow$ + ...↓ + $NH_3 \longrightarrow Hg\langle^{Cl}_{NH_2}\downarrow$ + $+ Hg\downarrow + NH_4Cl$ negru; alb cloramidură mercurică	a) HCl concentrat: .... b) HNO_3 concentrat (cald) ....

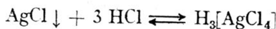
Concluzie. Clorurile $AgCl\downarrow$, $PbCl_2\downarrow$, $Hg_2Cl_2\downarrow$ sînt precipitate albe. Aşa cum s-a constatat, AgCl şi $PbCl_2$ sînt parţial solubile în HCl concentrat, formîndu-se următorii complecşi:



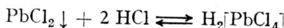
$$AgCl\downarrow + HCl \rightleftharpoons H[AgCl_2]$$



$$AgCl\downarrow + 2\ HCl \rightleftharpoons H_2[AgCl_3]$$



$$AgCl\downarrow + 3\ HCl \rightleftharpoons H_3[AgCl_4]$$



$$PbCl_2\downarrow + 2\ HCl \rightleftharpoons H_2[PbCl_4]$$

● De ce nu se poate folosi pentru precipitarea cationilor acestei grupe HCl concentrat?

Tabelul nr. 11

Ionul	Reactivul: KI diluat (se adaugă în picături). Ecuații, observații.	Solubilitate. Observații.
Ag^{+}	$Ag^{+} + K^{+}I^{-} \longrightarrow$ ...... + ...	a) Apă rece: .... b) Apă caldă: .... (încălziți eprubeta)
Pb^{2+}	$Pb^{2+} + K^{+}I^{-} \longrightarrow$ ...... + ...	a) Încălziți eprubeta .... $PbI_2 \rightleftarrows Pb^{2+} + 2I^{-}$ Răciți eprubeta sub curent de apă. Se observă paiete aurii (precipitat cristalin).
Hg_2^{2+}	$Hg_2^{2+} + K^{+}I^{-} \longrightarrow$ ...... + ...	(a) Adăugați exces de reactiv .... $+ K^{+}I^{-} \rightarrow Hg\downarrow + [HgI_4]^{2-}$ $2K^{+}$ negru Egalați ecuația folosind sistemul redox.

S-au obținut precipitatele AgI (gălbui), PbI_2 (galben intens) și Hg_2I_2 (verde).

Tabelul nr. 12

Ionul	Reactiv: K_2CrO_4 soluție 0,5 n. Ecuații.	Observații
Ag^{+}	$Ag^{+} + K_2CrO_4 \longrightarrow$ ...... + ...	
Pb^{2+}	$Pb^{2+} + K_2CrO_4 \longrightarrow$ ...... + ...	
Hg_2^{2+}	$Hg_2^{2+} + K_2CrO_4 \longrightarrow$ ...... + ...	

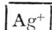
În reacția celor trei ioni ai grupei acidului clorhidric cu soluție de K_2CrO_4 se observă apariția unor precipitate diferit colorate: Ag_2CrO_4 (roșu-brun), $PbCrO_4$ (galben) și Hg_2CrO_4 (roșu-aprins, cristalin). Ultimul se poate urmări și la microscop, reacția putînd fi efectuată pe lamă de sticlă.

Tabelul nr. 13

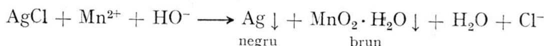
Ionul	Reactiv: H_2S. Se barbotează gaz sau se adaugă apă de H_2S. Ecuații.	Observații
Ag^{+}	$Ag^{+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + $2H^{+}$	
Pb^{2+}	$Pb^{2+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + ...	
Hg_2^{2+}	$Hg_2^{2+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + $Hg\downarrow$ + ...	

Concluzie. Toți trei ionii dau reacții cu HCl, KI, K_2CrO_4, H_2S, de aceea ei nu pot fi identificați împreună, ci trebuie separați.

b. **Reacții** caracteristice

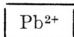

Ag^+

1) *Reacția Tananaev.* Se execută pe hîrtie de filtru, astfel: se pun 1—2 picături de sare de Ag^+ care se transformă cu HCl în $AgCl\downarrow$; se adaugă 1—2 picături de sare de Mn^{2+} și aceeași cantitate de NaOH. Are loc reacția:



$$AgCl + Mn^{2+} + HO^- \longrightarrow \underset{\text{negru}}{Ag\downarrow} + \underset{\text{brun}}{MnO_2 \cdot H_2O\downarrow} + H_2O + Cl^-$$

Temă. Să se egaleze ecuația cu ajutorul sistemului redox, arătînd fenomenele de oxidare și de reducere.

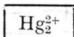

Pb^{2+}

1) *Reacția cu* H_2SO_4 2n. Se iau două eprubete în care se toarnă:
a) eprubeta 1: 1 cm^3 soluție Pb^{2+} și 2—3 picături H_2SO_4 2n. Se observă:
....
b) în eprubeta 2: 1 cm^3 soluție Pb^{2+} foarte diluată (urme de Pb^{2+}) și 2—3 picături H_2SO_4 2n. Se observă.................
Se adaugă în a doua eprubetă puțin alcool etilic (substanță organică) și se agită. Se observă: ....
În ambele cazuri a avut loc reacția:



$$Pb^{2+} + H_2SO_4 \longrightarrow ....+.........$$

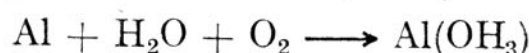
În alcool precipitatul de $PbSO_4$ este mai greu solubil decît în apă.


Hg_2^{2+}

1) *Reacția clorurii de mercur (I) cu amoniacul,* reacție întîlnită în tabelul nr. 10.

2) *Activarea aluminiului.* Produsul reacției precedente se aplică prin frecare pe o placă de aluminiu (curățită în prealabil cu HCl sau frecată cu șmirghel). Se urmărește fenomenul. După un timp se observă.....

Reacția care are loc este:



$$Al + H_2O + O_2 \longrightarrow Al(OH_3)$$

Temă. Stabiliți sistemul redox.

Mercurul activează aluminiul care, fiind metal mai activ, se distruge (fenomenul de coroziune).

ÎNTREBĂRI CU RĂSPUNSURI LA ALEGERE

1. Cea mai solubilă clorură este:
   a) $PbCl_2$,
   b) Hg_2Cl_2,
   c) AgCl.

2. Amestecul de Hg_2Cl_2 și $PbCl_2$ se poate separa:
   a) cu soluție diluată de HCl,
   b) cu apă fierbinte,
   c) cu amoniac 2n.
3. Amestecul de AgCl și Hg_2Cl_2 se poate separa:
   a) cu apă fierbinte,
   b) cu amoniac,
   c) cu soluție de K_2CrO_4.
4. Cei trei cationi (Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}) se pot identifica împreună?
   a) Da; de ce?..........
   b) Nu; de ce?..........
5. Precipitatul alb de Hg_2Cl_2 se înnegrește la tratarea cu amoniac din cauza:
   a) formării $HgNH_2Cl$,
   b) formării HgO,
   c) formării Hg metalic.
   Scrieți ecuațiile reacțiilor.
6. Reacția Tananaev este specifică:
   a) ionului Ag^+,
   b) ionului Pb^{2+},
   c) ionului Hg_2^{2+},
   d) celor trei cationi.
   Scrieți ecuația reacției.
7. Care din cationii grupei I dau reacții pe cale uscată? Ce reacții?
   a) Ag^+,
   b) Pb^{2+},
   c) Hg_2^{2+}.
8. Propuneți ordinea de separare a celor trei cationi, ținînd cont de proprietățile constatate experimental.

4.4.1.2. SEPARAREA CATIONILOR

Separarea cationilor grupei acidului clorhidric se face conform schemei din tabelul nr. 14.

De reținut. La separări se încearcă întotdeauna dacă precipitarea este completă; se spală fiecare precipitat de 2—3 ori cu cantități mici de apă distilată sau lichid de spălare.

4.4.2. GRUPA HIDROGENULUI SULFURAT (a-II-a)

4.4.2.1. REACȚII DE IDENTIFICARE

Reactiv de grupă: H_2S.

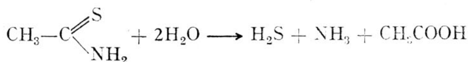
Cationii: Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As (III, V), Sb (III, V), Sn (II, IV) dau sulfuri greu solubile în mediu acid. Precipitarea se face în mediu puternic acid, la $pH \approx 0,5$ (prin acidulare cu cîteva picături de HCl 0,3 n). Sărurile de Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, As precum și H_2S sînt toxice, de aceea se lucrează cu multă atenție. Dată fiind toxicitatea hidrogenului sulfurat se recomandă

Schema de separare și analiză a unui amestec de cationi din grupa HCl*

1	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}	Ag^{+}	+ grupele II–V
Soluția 1 se tratează cu soluție HCl 0,3–1 n. Se filtrează	$PbCl_2\downarrow$ alb	$Hg_2Cl_2\downarrow$ alb	$AgCl\downarrow$ alb 2	cationii celorlalte grupe în filtrat 3
pp. 2 se spală de 2–3 ori cu apă distilată, după care se spală pe filtru de 3 ori cu apă distilată fierbinte	Pb^{2+} + 2 Cl^- în filtrat 4	$Hg_2Cl_2\downarrow$	$AgCl\downarrow$ 5	În 3 se încearcă cu HCl dacă precipitarea a fost completă
În filtratul 4 se efectuează reacțiile de identificare (r.i.) pentru Pb^{2+} cu:	a) H_2SO_4 2 n + alcool b) KI c) K_2CrO_4	pp. 5 se tratează pe filtru cu NH_3 2 n	$[Ag(NH_3)_2]^+Cl^-$ 6	$Hg\downarrow$ + $NH_2\cdot HgCl\downarrow$ negru alb 7
	În filtratul 6 se adaugă: HNO_3 diluat, reprecipită $AgCl\downarrow$ (alb) r.i.: a) reacția Tananaev b) KI			cu pp. 7 se efectuează activarea aluminiului

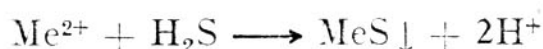
* *Notă.* Pentru obișnuirea treptată a elevilor cu separarea grupelor, în schema de separare a fiecărei grupe se consideră că sînt dați, pe lîngă cationii grupei respective, și cationii grupelor următoare, fără să se continue analiza.

în practica de laborator folosirea unor înlocuitori, cum ar fi tioacetamida (substanță organică), care în soluție apoasă dă naștere la hidrogen sulfurat, după reacția:



$$CH_3-C(=S)NH_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2S + NH_3 + CH_3COOH$$

Ecuația generală a reacției de precipitare este



$$Me^{2+} + H_2S \longrightarrow MeS\downarrow + 2H^+$$

Elementele grupei hidrogenului sulfurat dau azotați, cloruri și sulfați solubili în apă, cu excepția $PbSO_4$, și hidroxizi, carbonați, sulfuri, fosfați etc. greu solubili. Hidroxizii de plumb, staniu, arsen, stibiu au caracter amfoter.

a. **Reacții comune**

Temă. Încercați, pe rînd, precipitarea cationilor grupei barbotînd H_2S de la aparatul Kipp (sau adăugați tioacetamidă) în eprubetele cu soluțiile respective acidulate. Urmăriți culoarea precipitatelor formate, solubilitatea în mediu acid și în sulfură sau polisulfură de amoniu, $(NH_4)_2S_x$ și completați tabelul nr. 15. Pentru încercarea solubilității împărțiți precipitatele obținute în 2—3 părți.

Tabelul nr. 15

Ionul	Reactivul: H_2S. Observații, ecuații	Solubilitate. Observații, ecuații
Hg^{2+}	$HgCl_2 + H_2S \longrightarrow$ ...... + ... — la începutul reacției apare un precipitat alb din cauza formării unui compus intermediar (clorosulfură de mercur) care trece apoi in HgS	a) HNO_3 1:1 (cald): .... b) $(NH_4)_2S$: .... c) apă regală: .... $HgS + HCl + HNO_3 \longrightarrow HgCl_2 +$ $+ S + NO + H_2O$ Sistemul redox: ....
Pb^{2+}	$Pb^{2+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + ...	a) HNO_3 1:1 (cald): .... $PbS + HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 +$ $+ NO + S + H_2O$ Sistemul redox: .... b) $(NH_4)_2S$: ....
Bi^{3+}	$Bi^{3+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + ...	a) HNO_3 1 : 1 (cald): .... b) $(NH_4)_2S$: ....
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + H_2S \longrightarrow$ .... + ...	a) HNO_3 1: 1 (cald): .... b) $(NH_4)_2S$: ....
Cd^{2+}	$Cd^{2+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + ...	a) HNO_3 1:1 (cald): .... b) $(NH_4)_2S_x$ ....
As (III) As^{3+} AsO_3^{3-} (arseniți)	$As^{3+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + ...	a) HNO_3 1:1 .... b) $(NH_4)_2S$: ....

Tabelul nr. 15 (continuare)

Ionul	Reactivul: H_2S. Observații, ecuații	Solubilitatea. Observații, ecuații
As(V) As^{5+} AsO_4^{3-} (arseniați)	$As^{5+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + ...	a) HNO_3 1:1: .... b) $(NH_4)_2S$: .... sau $(NH_4)_2S_x$: ....
Sb^{3+}	$Sb^{3+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + ...	a) HCl 1:1 (cald) .... b) $(NH_4)_2S_2$: ....
Sb^{5+}	$Sb^{5+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + ...	a) HCl 1:1: .... b) $(NH_4)_2S$: ....
Sn^{2+}	$Sn^{2+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + ...	a) HCl 1:1 (cald): .... b) $(NH_4)_2S_2$ (cald) ....
Sn^{4+}	$Sn^{4+} + H_2S \longrightarrow$ ...... + ...	a) HCl 1:1 .... b) $(NH_4)_2S$ ....

Revedeți rezultatele obținute și comparați-le cu cele din tabelul nr. 16.

Tabelul nr. 16

Precipitatul	Culoarea precipitatului	Solubil în mediu acid	Solubil în sulfură sau polisulfură de amoniu
HgS	negru	da	—
PbS	negru	da	—
Bi_2S_3	brun	da	—
CuS	negru	da	—
CdS	galben	da	—
As_2S_3	galben	—	da
As_2S_5	galben	—	da
Sb_2S_3	roșu-portocaliu	da	da
Sb_2S_5	roșu-portocaliu	da	da
SnS	brun	da	da
SnS_2	galben-murdar	da	da

După solubilitatea sulfurilor în sulfură sau polisulfură de amoniu, grupa hidrogenului sulfurat se împarte în două subgrupe:

1) *subgrupa sulfobazelor:* Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, care dau sulfuri cu caracter bazic, insolubile în sulfură de amoniu sau mediu alcalin;

2) *subgrupa sulfoacizilor:* As(III, V), Sb (III, V), Sn (II, IV), care dau sulfuri cu caracter acid, solubile în sulfură și polisulfură de amoniu, rezultînd tiosăruri sau sulfosăruri.

b. **Reacții caracteristice**

Subgrupa sulfobazelor


Hg^{2+}

1) La *analiza preliminară* se poate identifica prin proba în tub închis, cînd se obțin sublimate.

2) *Reacția cu KI.* Peste o soluție de Hg^{2+} se adaugă o picătură de soluție KI (0,5 n). Se observă...........

Ecuația reacției: $Hg^{2+} + K^+I^- \longrightarrow$ .... + ...

Se adaugă exces de reactiv pînă la dizolvarea precipitatului.

Ecuația reacției: .... + KI $\longrightarrow K_2[HgI_4]$

3) *Reacția cu* $SnCl_2$ (soluție diluată). Se adaugă peste soluția de $HgCl_2$ 1—2 picături de $SnCl_2$, se observă..............; adăugîndu-se exces de reactiv, se observă...........; Reacția are loc în două trepte: $Hg^{2+} \longrightarrow$ $\longrightarrow Hg_2^{2+} \longrightarrow Hg^{\circ}$.

Temă. Să se scrie ecuațiile reacțiilor corespunzătoare celor două trepte, explicînd fenomenele de oxido-reducere.

Se obține în prima treaptă $Hg_2Cl_2\downarrow$ alb, iar în a doua treaptă $Hg\downarrow$ cenușiu.

4) *Reacția cu azotat de cobalt* și *tiocianat (rodanură) de amoniu.* Reacția se execută pe lamă de microscop punînd cîte o picătură din fiecare reactiv și se amestecă cu o baghetă de sticlă (se așteaptă puțin pînă la apariția precipitatului sub forma unor cristale albastre, vezi fig. 21). Reacția se poate executa și pe hîrtie de filtru.


$$Co^{2+} + Hg^{2+} + 4SCN^- \longrightarrow Co[Hg(SCN)_4]$$

tetrarodanomercuriatul de cobalt

sau tetratiocianomercuriat (II) de Co (II)

5) *Activarea aluminiului,* reacție întîlnită la identificarea Hg_2^{2+}.

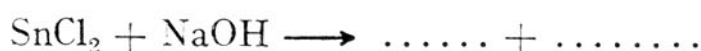

Bi^{3+}

1) *Cu soluție de* NH_3. Într-o eprubetă, peste sare de Bi^{3+} se adaugă soluție de amoniac. Se observă........

Ecuația reacției: $Bi^{3+} + NH_3 + H_2O \longrightarrow$ .. + + ...

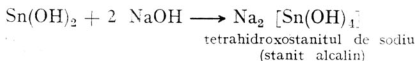

Fig. 21. Tetrarodanomercuriatul de cobalt (mărit de 240 ori).

2) *Reacția cu stanit alcalin.* Reactivul se prepară proaspăt astfel: Peste 0,5 ml soluție de $SnCl_2$ se adaugă o picătură de NaOH. Se observă: ......



$$SnCl_2 + NaOH \longrightarrow ...... + ...$$

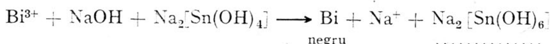
Peste precipitatul alb format, de $Sn(OH)_2$ se adaugă exces de NaOH pînă la dizolvarea precipitatului.



$$Sn(OH)_2 + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2\ [Sn(OH)_4]$$

tetrahidroxostanitul de sodiu (stanit alcalin)

Se adaugă în mic exces reactivul peste soluția de Bi^{3+} pînă la apariția unui precipitat negru:

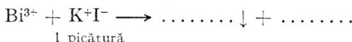


$$Bi^{3+} + NaOH + Na_2[Sn(OH)_4] \longrightarrow Bi + Na^+ + Na_2\ [Sn(OH)_6]$$

negru ....

Temă. Egalați ecuația cu ajutorul sistemului redox.

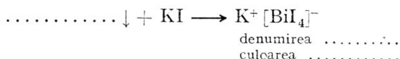
3) *Reacția cu KI* în soluție foarte diluată.



$$Bi^{3+} + K^+I^- \longrightarrow ....\downarrow + ...$$

1 picătură

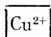
— Adăugînd exces de reactiv se observă..............



$$............\downarrow + KI \longrightarrow K^+\ [BiI_4]^-$$

denumirea ....

culoarea ....



Cu^{2+}

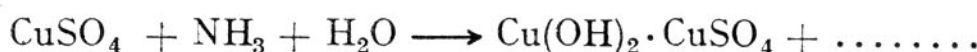
La analiza preliminară s-a constatat că pentru sărurile de cupru sînt caracteristice probele:

— colorația flăcării: ......

— perla de borax ↗ în flacără oxidantă............
↘ în flacără reducătoare...........

1) *Cu soluție de amoniac.* Peste soluția de Cu^{2+} se adaugă 2 picături dintr-o soluție foarte diluată de amoniac și se observă formarea unui precipitat pulverulent de culoare............ de sulfat bazic de cupru $Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$.

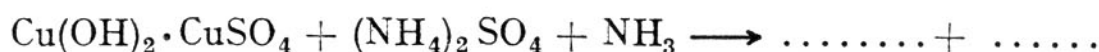
Ecuația reacției este:



$$CuSO_4 + NH_3 + H_2O \longrightarrow Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 + ...$$

Temă. Completați și egalați ecuația.

Adăugînd exces de amoniac se observă................, din cauza complexului sulfat tetramino cupric (sau sulfat de tetramino Cu II) $[Cu\ (NH_3)_4]SO_4$.



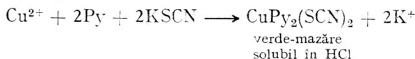
$$Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 + (NH_4)_2\ SO_4 + NH_3 \longrightarrow .... + ...$$

2) *Reacția cu piridina* (reactiv organic, notat prescurtat cu Py).

ATENȚIE! *Este foarte toxică!*

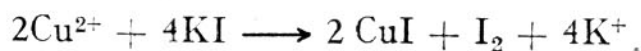
Reacția a fost introdusă de chimistul român, profesorul universitar Gheorghe Spacu.

În eprubetă se toarnă puțină soluție Cu^{2+}, se adaugă piridină pînă la apariția colorației albastre, iar apoi cîteva picături de rodanură alcalină. Se obține un precipitat verde-mazăre.



$$Cu^{2+} + 2Py + 2KSCN \longrightarrow \underset{\text{verde-mazăre, solubil în HCl}}{CuPy_2(SCN)_2} + 2K^+$$

3) *Reacția cu KI.* Peste o sare de Cu^{2+} se adaugă soluție de iodură de potasiu pînă se obține un precipitat gălbui de CuI.



$$2Cu^{2+} + 4KI \longrightarrow 2\,CuI + I_2 + 4K^+$$

I_2 se extrage adăugînd tetraclorură de carbon (CCl_4) sau cloroform ($CHCl_3$).



Cd^{2+}

1) *Reacția cu* H_2S este foarte caracteristică. Se obține precipitat galben ($CdS\downarrow$).

2) Atît Cu^{2+} cît și Cd^{2+} reacționează cu KCN formînd complecși solubili: $[Cu(CN)_4]^{3-}$ și $[Cd(CN)_4]^{2-}$, complecși întîlniți și folosiți la separarea cuprului de cadmiu. Ținînd cont de toxicitatea foarte mare a cianurilor nu se vor efectua aceste reacții în laboratorul școlar.

Notă.

Se recomandă, la analiza grupei hidrogenului sulfurat, pentru a evita accidentele de intoxicare, să nu se dea elevilor, Cu^{2+} și Cd^{2+} în amestec, ci separat și să se anunțe la începutul analizei acest lucru.

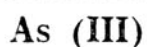
Temă. În trei eprubete numerotate cu: 1, 2, 3, se dau soluțiile a trei cationi din subgrupa sulfobazelor. Pe baza celor studiate, stabiliți ionii prezenți în cele trei eprubete și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

c. **Reacții caracteristice**

Subgrupa sulfoacizilor

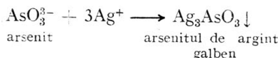
Sînt indicate doar cele mai simple reacții de identificare. Nu se va efectua practic separarea sulfoacizilor.

ATENȚIE! *Compușii arseniului sînt foarte toxici!*



As (III)

1) *Cu* $AgNO_3$



$$\underset{\text{arsenit}}{AsO_3^{3-}} + 3Ag^+ \longrightarrow \underset{\text{arsenitul de argint galben}}{Ag_3AsO_3\downarrow}$$

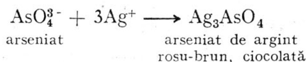
2) *Cu* $SnCl_2$ (reacția Bettendorf)



$$2As^{3+} + 3Sn^{2+} \longrightarrow \underset{\text{negru}}{2As\downarrow} + 3Sn^{4+}$$

As (V)

1) *Cu* $AgNO_3$

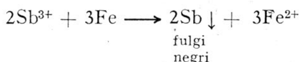


$$AsO_4^{3-} + 3Ag^+ \longrightarrow Ag_3AsO_4$$

arseniat — arseniat de argint roșu-brun, ciocolată

Sb (III,V)

1) *Cu metale:* Fe, Zn, Al



$$2Sb^{3+} + 3Fe \longrightarrow 2Sb\downarrow + 3Fe^{2+}$$

fulgi negri



$$2Sb^{5+} + 5\,Fe \longrightarrow 2\,Sb\downarrow + 5\,Fe^{2+}$$

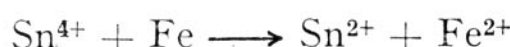
Sn^{2+}

1) *Cu* $HgCl_2$. Reacția a fost studiată la Hg^{2+}. Să se încerce din nou reacția și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.
2) *Cu* $Bi(NO_3)_3$ *în mediu alcalin.* Reacția a fost studiată la Bi^{3+}.

Acum în soluția de Sn^{2+} se adaugă NaOH pînă la formarea complexului de stanit alcalin, peste care se adaugă reactivul $Bi(NO_3)_3$. Să se efectueze practic reacția de identificare și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

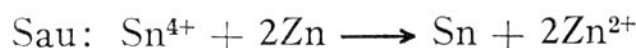
Sn(IV)

1) *Cu metale:*



$$Sn^{4+} + Fe \longrightarrow Sn^{2+} + Fe^{2+}$$

cu Sn^{2+} se efectuează reacțiile de identificare de mai sus.



$$\text{Sau: } Sn^{4+} + 2Zn \longrightarrow Sn + 2Zn^{2+}$$

Temă. În trei eprubete neetichetate se introduc soluțiile a trei dintre ionii sulfoacizilor: As (III), As (V), Sb (III), Sb(V), Sn (II), Sn (IV). Pe baza reacțiilor de identificare studiate, stabiliți ionii prezenți în cele trei eprubete. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

ÎNTREBĂRI CU RĂSPUNSURI LA ALEGERE

Pe baza constatărilor făcute la probele practice și a cunoștințelor dobîndite, să se răspundă la următoarele întrebări, motivîndu-le.

1. Cum se pot separa cationii din grupa hidrogenului sulfurat de grupele următoare?
   a) cu HCl 1n,
   b) cu NH_3,
   c) cu H_2S în mediu acid,
   d) cu H_2S în mediu bazic.

Schema de separare și analiză a unui amestec de cationi din grupa H_2S (sulfobaze)

1 | Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} + grupele III–V

Soluția 1 se aduce la $pH \simeq 0{,}5$ prin adăugare de HCl 2 n. Se încălzește la fierbere, se barbotează 3 minute H_2S, se adaugă un volum egal de apă distilată rece și se trece iar H_2S timp de 1 minut. Se filtrează.

2 | $HgS\downarrow$ negru, $PbS\downarrow$ negru, $Bi_2S_3\downarrow$ brun, $CuS\downarrow$ negru, $CdS\downarrow$ galben

În filtrat: ionii grupelor III–V

Precipitatul 2 se spală de 3 ori cu apă acidulată cu HCl și saturată cu H_2S. Apoi pe filtru se tratează cu HNO_3 1:1 fierbinte (de 2–3 ori)

3 | $HgS\downarrow$

Precipitatul 3 se spală de 2–3 ori cu apă distilată, se introduce cu filtrul într-o capsulă, se adaugă apă regală și se încălzește sub nișă pînă la sec. Se diluează cu 3 cm^3 apă distilată, se filtrează.

Hg^{2+} în filtrat

R.i. 1) KI

2) $SnCl_2$

3) Co^{2+}, SCN^-

4) activarea Al

4 | Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}

În soluția 4 se adaugă 3–4 picături de H_2SO_4 concentrat, se evaporă pînă la apariția unui fum alb de SO_3 (pentru eliminarea excesului de HNO_3). Se răcește, se diluează cu apă distilată, se adaugă puțin alcool. Se filtrează

5 | $PbSO_4\downarrow$ alb

6 | Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}

Soluției 6 i se adaugă, în picături, NH_3 concentrat, în exces. (De verificat, ca pH să fie bazic!). Se filtrează.

7 | $Bi(OH)_3\downarrow$ alb
+
$HCl \rightarrow Bi^{3+}$
R.i.
1) $SnCl_2 + NaOH$
2) KI
(sau direct pe filtru cu stanit alcalin)

8 | $[Cu(NH_3)_4]^{2+}\ SO_4^{2-}$ albastru intens (indică prezența Cu^{2+})
$[Cd(NH_3)_6]^{2+}SO_4^{2-}$ incolor

Într-o eprubetă se fierbe soluția pentru degajarea NH_3
R.i.: 1) Py
2) KI

Soluția 8 se tratează cu KCN

9 | $[Cu(CN)_4]^{3-}$ incolor, $[Cd(CN)_4]^{2-}$ incolor

În soluția 9 se barbotează H_2S. Apare pp. $CdS\downarrow$ galben

2. Cum se pot separa sulfoacizii de sulfobaze?
   a) Pe baza diferenței de solubilitate în HNO_3,
   b) pe baza diferenței de solubilitate în HCl,
   c) cu apă regală,
   d) pe baza diferenței de solubilitate în $(NH_4)_2S$ sau $(NH_4)_2S_x$.
3. Sulfura de mercur se poate separa de celelalte sulfobaze prin dizolvare în:
   a) apă regală,
   b) HNO_3 1:1,
   c) $(NH_4)_2S$,
   d) HCl 1:1.
4. Cu H_2SO_4 formează precipitate
   a) ionii Pb^{2+},
   b) ionii Bi^{3+},
   c) ionii Cu^{2+}.
5. Un amestec de Bi^{3+} și Cu^{2+} se poate separa prin reacție cu:
   a) HCl,
   b) NaOH,
   c) NH_3 în exces.

4.4.2.2. SEPARAREA CATIONILOR

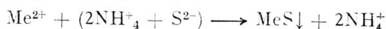
Se face conform schemei din tabelul nr. 17.

4.4.3. GRUPA SULFURII DE AMONIU (a III-a)

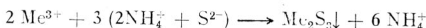
4.4.3.1. REACȚII DE IDENTIFICARE

Reactiv de grupă: $(NH_4)_2S$

Cationii: Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+} precipită cu sulfura de amoniu în mediu bazic ($pH \simeq 9$) sulfuri sau produși de hidroliză ale acestora, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$.

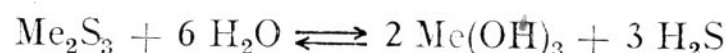


$$Me^{2+} + (2NH_4^+ + S^{2-}) \longrightarrow MeS\downarrow + 2NH_4^+$$



$$2\,Me^{3+} + 3\,(2NH_4^+ + S^{2-}) \longrightarrow Me_2S_3\downarrow + 6\,NH_4^+$$

În cazul aluminiului și cromului, sulfura formată hidrolizează imediat, formînd hidroxizi:



$$Me_2S_3 + 6\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Me(OH)_3 + 3\,H_2S$$

pH-ul$\simeq 9$ se realizează prin adăugare de amoniac și clorură de amoniu. Amestecul NH_3 și NH_4Cl este un amestec tampon și are rolul de a menține pH-ul constant. NH_4Cl mai are rolul de a împiedica formarea unor soluții coloidale și a precipitării Mg^{2+} sau a celorlalți cationi din grupa a IV-a.

În grupa sulfurii de amoniu se găsesc elemente din aproape toate grupele sistemului periodic, ceea ce dovedește că la baza clasificării analitice stau criterii deosebite de cele ale sistemului periodic.

Elementele grupei a III-a dau hidroxizi, carbonați, sulfiți, fosfați, sulfuri etc. greu solubili și cloruri, azotați, sulfați etc. solubili.

a. **Reacții comune**

Temă. După indicațiile din tabelele 18, 19, 20 să se efectueze practic reacțiile, să se noteze observațiile, să se scrie și să se egaleze ecuațiile reacțiilor chimice.

Tabelul nr. 18

Ionul	Reactivul: $(NH_4)_2S$. Observații, ecuații	Solubilitate. Observații, ecuații
Ni^{2+}	$Ni^{2+} + (2\,NH_4^+ + S^{2-}) \rightarrow NiS\downarrow + 2\,NH_4^+$ negru Solubilitatea se încearcă după 15 minute	a) HCl diluat: .... b) apă regală .... $NiS + HNO_3 + HCl \longrightarrow NiCl_2 + S + NO + H_2O$ Sistemul redox: ....
Co^{2+}	$Co^{2+} + (2\,NH_4^+ + S^{2-}) \longrightarrow .. + ..$ Solubilitatea se încearcă după 10 minute	a) HCl diluat: .... b) apă regală .... (analog cu NiS)
Fe^{2+}	$Fe^{2+} + (2\,NH_4^+ + S^{2-}) \longrightarrow .. + ..$	a) HCl diluat .... $FeS + 2\,HCl \longrightarrow Fe^{2+}\,2Cl^- + H_2S$
Fe^{3+}	$Fe^{3+} + (2\,NH_4^+ + S^{2-}) \longrightarrow .. + ..$	a) HCl diluat: ....
Zn^{2+}	$Zn^{2+} + (2\,NH_4^+ + S^{2-}) \longrightarrow .. + ..$	a) HCl diluat: ....
Mn^{2+}	$Mn^{2+} + (2\,NH_4^+ + S^{2-}) \longrightarrow .. + ..$	a) HCl diluat ....
Cr^{3+}	$Cr^{3+} + (2\,NH_4^+ + S^{2-}) \longrightarrow .. + ..$	a) HCl diluat .... $Cr(OH)_3 + HCl \longrightarrow .. + ..$
Al^{3+}	$Al^{3+} + (2\,NH_4^+ + S^{2-}) \longrightarrow .. + ..$	a) HCl diluat ....

S-a constatat că precipită sulfurile: NiS (negru), CoS (negru), FeS (negru), Fe_2S_3 (negru), MnS (roz ca pielea), ZnS (alb), $Cr(OH)_3$ (verde-cenușiu), $Al(OH)_3$ (alb-gelatinos). Cu excepția CoS și NiS, toate sulfurile sînt solubile în HCl, trecînd în cloruri; sulfurile de cobalt și de nichel se dizolvă numai în apă regală.

Tabelul nr. 19

Indicație. La reacția cu amoniacul reactivul se adaugă în picături

Ionul	Reactivul: soluție NH_3. Observații, ecuații	Solubilitate. Observații, ecuații
Ni^{2+}	$NiCl_2 + NH_3 + H_2O \longrightarrow Ni(OH)Cl\downarrow + NH_4Cl$ 1—2 picături; clorură bazică de nichel	a) exces de reactiv: solubil colorație .... dată de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}\,2Cl^-$
Co^{2+}	$Co(NO_3)_2 + NH_3 + H_2O \longrightarrow$ $\longrightarrow Co(OH)NO_3\downarrow + NH_4NO_3$	a) exces de reactiv .... se obțin compuși complecși de tipul $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ de culoare ....

Fe^{2+}	$Fe^{2+}+2NH_3+2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2\downarrow+2NH_4^+$	a) exces de reactiv ....
Fe^{3+}	$Fe^{3+}+NH_3+H_2O \longrightarrow ..+..$	a) exces de reactiv ....
Mn^{2+}	$Mn^{2+}+NH_3+H_2O \longrightarrow ..\downarrow+..$	a) exces de reactiv ....
Zn^{2+}	$Zn^{2+}+NH_3+H_2O \longrightarrow ..\downarrow+..$	a) exces de reactiv .... $..+NH_3+NH_4^+ \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}+H_2O$ ex. $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$
Cr^{3+}	$Cr^{3+}+NH_3+H_2O \longrightarrow ..\downarrow+..$	a) exces de reactiv .... colorație .... dată de complexul $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$
Al^{3+}	$Al^{3+}+NH_3+H_2O \longrightarrow ..\downarrow+..$	a) exces de reactiv ....

S-a constatat că ionii Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+} au format hidroxizi greu solubili: $Fe(OH)_2$ (alb-murdar ce trece în verde), $Fe(OH)_3$ (roșu-brun), $Al(OH)_3$ (alb gelatinos), $Mn(OH)_2$ (alb-murdar). Ionii Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+} au format la început precipitatele: $Ni(OH)Cl$ verde, $Co(OH)NO_3$ albastru, $Zn(OH)_2$ alb, $Cr(OH)_3$ verde-cenușiu care s-au dizolvat în exces de reactiv dînd complecși solubili: $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ albastru, $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ galben-murdar care în aer se oxidează trecînd în $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ roz, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ incolor, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ soluție violetă.

Tabelul nr. 20

Indicație. Reacția cu NaOH (hidroxizi alcalini diluați) se efectuează cu atenție, adăugînd reactivul în picături și urmărind fenomenele

Ionul	Reactiv: NaOH Ecuații. Observații	Solubilitate. Observații, ecuații
Ni^{2+}	$Ni^{2+}+2(Na^++OH^-) \longrightarrow Ni(OH_2\downarrow +$ $+2Na^+$ verde	a) exces de reactiv ....
Co^{2+}	$Co^{2+}+(Na^++OH^-) \longrightarrow ..\downarrow+....$	a) exces de reactiv ....
Fe^{2+}	$Fe^{2+}+NaOH \longrightarrow ......\downarrow+......$ Împărțiți produsul de reacție în două: a) Observați după un timp de expunere în aer apariția culorii .... b) Adăugați H_2O_2. Se observă apariția culorii .... Fenomenul produs este: $Fe(OH)_2+O_2+H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow$ .... Sistem redox	a) exces de reactiv ....
Fe^{3+}	$Fe^{3+}+(Na^++OH^-) \longrightarrow ....+....$	a) exces de reactiv: ....
Mn^{2+} Cr^{3+}	$Mn^{2+}+(Na^++OH^-) \longrightarrow ..\downarrow+..$ (a) — după un timp, în aer sau prin adăugare de H_2O_2 apare un precipitat de culoare.........din cauza formării H_2MnO_3 sau $MnO_2\cdot H_2O$, acidul manganos. Deci produsul (a) s-a	a) exces de reactiv: ....

Ionul	Reactiv: NaOH Ecuații, observații	Solubilitate. Observații, ecuații
Zn^{2+}	$Zn^{2+} + (Na^+ + HO^-) \longrightarrow .. + ...$ 1 picătură	Se împarte produsul în două și se adaugă: a) HCl: .... $\downarrow$ + HCl $\longrightarrow$ .... + ... b) NaOH conc: .... $\downarrow$ + NaOH $\longrightarrow$ $Na_2^+[Zn(OH)_4]^{2-}$ denumirea............. $Zn(OH)_2$ are caracter ....
Al^{3+}	$Al^{3+} + (Na^+ + HO^-) \longrightarrow .. \downarrow + ...$	Se procedează ca la Zn^{2+}: a) HCl: .... b) NaOH: .... $\downarrow$ + NaOH $\longrightarrow$ $Na^+[Al(OH)_4]^-$ denumirea .... $Al(OH)_3$ are caracter ....

Din constatările acumulate la experiențele indicate în tabelul nr. 20. se desprind următoarele:

— Cationii Zn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+} formează cu NaOH precipitatele: $Zn(OH)_2$ alb, $Cr(OH)_3$ verde-cenușiu, $Al(OH)_3$ alb-gelatinos care se dizolvă în exces de reactiv, obținîndu-se compuși complecși ionici, solubili: $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Na[Cr(OH)_4]$, $Na[Al(OH)_4]$. Precipitatele amintite au caracter amfoter.

— Cationii: Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} formează precipitate insolubile în exces de reactiv: $Ni(OH)_2$ verde, $Co(OH)_2$ albastru, $Fe(OH)_2$ alb murdar spre verde ce trece în $Fe(OH)_3$ prin oxidare, $Fe(OH)_3$ roșu-brun, $Mn(OH)_2$ alb, care prin oxidare trece în H_2MnO_3 brun.

Din experiențele efectuate s-a constatat că reactivii $(NH_4)_2S$, NH_3, NaOH (hidroxid alcalin) sînt reactivi comuni pentru cationii grupei a III-a.

b. **Reacții caracteristice și specifice**



1) La analiza preliminară pentru Ni^{2+} s-a arătat specifică reacția perlei:

— flacără oxidantă........

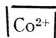
— flacără reducătoare........

2) *Cu α-dimetilglioxima* (reacția Ciugaev), care este un reactiv organic (al doilea folosit în chimia analitică).

Reacția se execută pe hîrtie de filtru sau lamă de microscop. Se lucrează astfel: 1 picătură Ni^{2+} + + 2 picături soluție NH_3 și 1—2 picături α-dimetilglioximă. Se obține un precipitat mătăsos (fig. 22) de culoare roșu-carmin. Colorație roșie dar nu și precipitat dă Fe^{2+} în mediu amoniacal.



Fig. 22. Nicheldimetilglioxima (mărită de 260 ori).



Co^{2+}

1) La analiza preliminară, pentru Co^{2+} ați observat caracteristic.......... de culoare..........

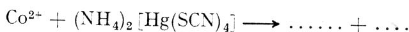
2) *Cu rodanuri alcaline concentrate* (reacția Vogel). Într-o eprubetă, peste soluția de Co^{2+} se adaugă soluție concentrată de KSCN și acetonă, fără să se agite eprubeta. Apare o colorație.........
Adăugînd apă se observă:...........



Ecuația reacției: $Co^{2+} + 4\ KSCN \longrightarrow 2K^{+}[Co(SCN)_4]^{2-} + 2K^{+}$
denumirea...........
....

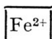
Dacă soluția conține și Fe^{3+}, pentru a evita apariția colorației roșu-sînge care împiedică identificarea Co^{2+}, se adaugă puțin NaF care complexează fierul.

3) *Cu tetrarodano-mercuriatul de amoniu*, sau cu o sare Hg^{2+} în prezență de $(NH_4)SCN$. Reacția se efectuează pe lamă de microscop (fig. 21) sau hîrtie de filtru.



$$Co^{2+} + (NH_4)_2[Hg(SCN)_4] \longrightarrow \ldots\ldots + \ldots$$

Se obține tetrarodanomercuriatul de Co(II), precipitat de culoare........ întîlnit și la identificarea Hg^{2+}.



Fe^{2+}

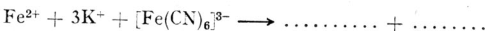
1) *Cu hexacianoferatul (III) de potasiu* $K_3[Fe(CN)_6]$ (fericianura de K). Se obține un precipitat de „albastru de Turnbull".

Temă. Să se scrie ionic formula reactivului:..............
Să se completeze ecuația restrînsă și ionică:



$$FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] \longrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + \ldots\ldots\ldots\ldots$$

sau



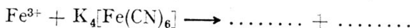
$$Fe^{2+} + 3K^{+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \ldots\ldots\ldots\ldots + \ldots\ldots\ldots$$

Precipitatul obținut se numește.................



Fe^{3+}

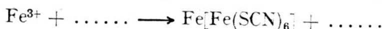
1) *Cu hexacianoferatul (II) de K* (hexacianoferitul de K, ferocianura de K).



$$Fe^{3+} + K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow \ldots\ldots\ldots + \ldots\ldots\ldots$$

Se obține...........denumit:...........sau „albastru de Berlin" sau „albastru de Prusia".

2) *Cu tiocianat alcalin:*



$$Fe^{3+} + \ldots\ldots \longrightarrow Fe[Fe(SCN)_6] + \ldots\ldots$$

apare o colorație roșu-sînge denumit:.............
Se încearcă această reacție cu o soluție foarte diluată de Fe^{3+} (urme), se adaugă după reactiv eter și se agită eprubeta. Eterul extrage colorația roșie.

Mn^{2+}

1) La analiza preliminară s-a studiat:

a) perla de culoare...........

b) topirea oxidantă.

Temă. Să se repete practic topirea oxidantă pentru Mn^{2+}.

Cr^{3+} și CrO_4^{2-}

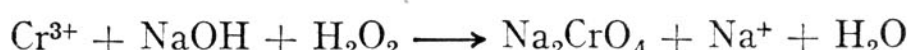
1) La analiza preliminară s-a studiat pentru crom:

a) perla de culoare...........

b) topirea oxidantă.

Temă. Repetați experiența, notați observațiile, scrieți ecuația și stabiliți coeficienții.

2) *Cu apa oxigenată în mediul alcalin.* Într-o eprubetă, peste puțină soluție de Cr^{3+}, se adaugă soluție NaOH și apoi cîteva picături de H_2O_2. Apariția culorii galbene se datorează formării CrO_4^{2-}.



$$Cr^{3+} + NaOH + H_2O_2 \longrightarrow Na_2CrO_4 + Na^+ + H_2O$$

Temă. Stabiliți coeficienții cu ajutorul sistemului redox.

Întrucît ionul Cr^{3+} se oxidează la ion CrO_4^{2-} (cromat), încercați următoarea reacție de recunoaștere, cu $BaCl_2$.

3) *Cu* $BaCl_2$: $CrO_4^{2-} + (Ba^{2+} + 2Cl^-) \longrightarrow$ .... + ...

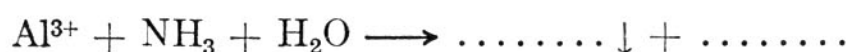
4) La studiul grupei acidului clorhidric s-au identificat cationii Ag^+, Hg_2^{2+} și Pb^{2+} cu K_2CrO_4. Să se arate dacă aceste reacții pot fi folosite pentru identificarea CrO_4^{2-}.

Temă. Să se efectueze practic reacțiile și să se noteze constatările.

5) *Oxidarea la peroxid de crom* (CrO_5). Într-o eprubetă se iau 0,4—0,5 ml H_2O_2, se acidulează cu puțin H_2SO_4, se adaugă 0,5 ml eter și cîteva picături din soluția de cromat. Eprubeta se agită, răcind-o în curent de apă. Apariția colorației albastre, care dispare repede la temperatura camerei, indică prezența ionului cromat.

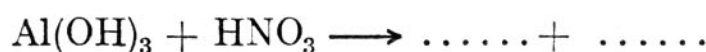
Al^{3+}

1) *Formarea albastrului lui Thénard.* Pe o bucată de hîrtie de filtru se pun cîteva picături de soluție Al^{3+}. Se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de NH_3. S-a produs reacția:



$$Al^{3+} + NH_3 + H_2O \longrightarrow \ldots\ldots\ldots \downarrow + \ldots\ldots\ldots$$

Hîrtia de filtru se întoarce cu precipitatul în afară și cu un clește metalic se prind marginile hîrtiei. În filtru se adaugă 2—3 picături de HNO_3, avînd loc reacția:



$$Al(OH)_3 + HNO_3 \longrightarrow \ldots\ldots + \ldots\ldots$$

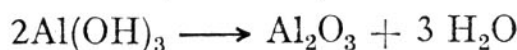
și 3—4 picături dintr-o soluție diluată (0,2n) de $Co(NO_3)_2$. Se arde hîrtia în flacăra oxidantă a unui bec de gaz. Pe *scrumul hîrtiei* se va observa apariția unei colorații albastre (albastrul lui Thénard).

Au loc reacțiile de descompunere termică:



$$Al(NO_3)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + NO_2 + O_2$$

Temă. Să se egaleze ecuația cu ajutorul sistemului redox.

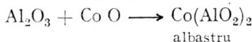


$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2O$$

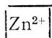


$$2Co(NO_3)_2 \longrightarrow 2\,CoO + 4\,NO_2 + O_2$$

Colorația albastră este dată de apariția aluminatului de cobalt:



$$Al_2O_3 + Co\,O \longrightarrow \underset{\text{albastru}}{Co(AlO_2)_2}$$



Zn^{2+}

1) *Cu* H_2S:



$$Zn^{2+} + H_2S \longrightarrow \underset{\text{alb}}{ZnS\downarrow} + 2H^+$$

2) *Formarea verdelui lui Rinmann.* Se procedează ca la obținerea albastrului lui Thénard, dar în locul soluției de Al^{3+} se folosește o soluție de Zn^{2+}. Colorația verde de pe scrumul hîrtiei de filtru este dată de zincatul de cobalt $CoZnO_2$.

Temă. Executați practic experiența și scrieți ecuațiile reacțiilor.

PROBLEME-ÎNTREBĂRI ȘI ÎNTREBĂRI CU RĂSPUNSURI LA ALEGERE

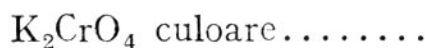
1. Precipitarea cationilor grupei a III-a se face cu:
   a) NaOH,
   b) H_2S în mediu acid,
   c) $(NH_4)_2S$ la $pH \simeq 9$,
   d) $(NH_4)_2S$ la $pH \simeq 5$,
   e) NH_3.

2. Pe baza constatărilor trecute în tabelul nr. 18 indicați o primă separare a cationilor.
   a) cu apă regală,
   b) cu HCl diluat,
   c) cu NaOH.
   Motivați răspunsul.

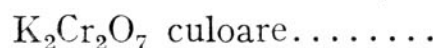
3. Dacă amestecul de ioni Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+} este tratat cu soluție concentrată de NaOH ce se obține și cum se poate face o separare în două grupe?

4. Ce se întîmplă dacă peste amestecul de mai sus se adaugă H_2O_2?

5. Observați culorile soluțiilor de cromat și dicromat de potasiu din sticlele de reactivi de pe masă.



K_2CrO_4 culoare........



$K_2Cr_2O_7$ culoare.......

Într-o eprubetă, turnați 1 ml soluție de K_2CrO_4 și adăugați soluție de H_2SO_4 2n. Ce se observă?

Schema de separare și analiză a unui amestec de cationi din grupa a III-a

1 Ni^{2+} Co^{2+} Mn^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Cr^{3+} Al^{3+} Zn^{2+} + grupele IV–V

Soluția 1 + cîteva picături de NH_3 concentrat + NH_4Cl ($pH \simeq 9$) + $(NH_4))_2S$ pînă la precipitare completă și 1 ml exces (pentru evitarea soluției brune de NiS se respectă indicațiile amintite), se filtrează

2 NiS ↓ negru; CoS ↓ negru; MnS ↓ roz; FeS ↓ negru; Fe_2S_3 ↓ negru; ZnS ↓ alb; $Cr(OH)_3$ ↓ verde cenușiu; $Al(OH)_3$ ↓ alb | În filtrat grupele IV–V

Precipitatul 2 se spală cu apă distilată și se adaugă, în porțiuni, HCl 1 n pînă la îndepărtarea H_2S

3 NiS ↓ CoS ↓

Precipitatul 3, cu hîrtia de filtru, se pune într-o capsulă, se tratează cu apă regală, se evaporă la sec (sub nișă), se reia cu apă distilată, se filtrează; se împarte în două

- Ni^{2+}
  r.i.
  1) α-dimetil-glioximă
  2) NH_3
- Co^{2+}
  r.i.
  1) reacția Vogel
  2) (NH_4) $[Hg(SCN)_4]$
  3) NH_3

4 Mn^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Zn^{2+} Cr^{3+} Al^{3+}

Filtratul 4 se tratează cu NaOH 30% (sau 4 n) pînă la pH bazic și H_2O_2 6%. Se filtrează. Urmăriți și notați colorația

5 H_2MnO_3 ↓, $Fe(OH)_3$ ↓

Precipitatul 5 se împarte în două

- Mn^{2+}
  R.i.
  1) Topirea oxidantă
- $Fe(OH)_3$ + $H_2SO_4 \longrightarrow Fe^{3+}$
  R.i.
  1) KSCN
  2) $K_4[Fe(CN)_6]$

6 $[Zn(OH)_4]^{2-}$, CrO_4^{2-}, $[Al(OH)_4]^-$

Soluția 6 se încălzește pentru îndepărtarea H_2O_2. Se adaugă H_2SO_4 2 n pînă la reacție acidă

7 Zn^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$, Al^{3+}

Soluția 7 se concentrează și se tratează cu NH_3 pînă la reacție bazică. Se filtrează

8 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-}

Soluția 8 se împarte în două:

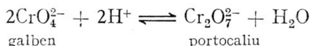
- Soluția 8 + $CH_3COOH \rightarrow Zn^{2+}$
  R.i.
  1) H_2S
  2) verdele lui Rinmann
- CrO_4^{2-}
  R.i.
  1) $AgNO_3$
  2) $BaCl_2$
  3) $Pb(NO_3)_2$
  4) oxidarea la peroxid

9 $Al(OH)_3$ ↓

R.i.
1) albastrul lui Thénard

În aceeași eprubetă adăugați amoniac în exces. Ce se observă? La fel se poate proceda, luînd într-o eprubetă soluție de $K_2Cr_2O_7$, se adaugă NaOH sau NH_3, iar apoi soluție de H_2SO_4. Notați observațiile.

Explicația este următoarea: între ionii cromat și dicromat se stabilește un echilibru. În mediu bazic sînt stabili ionii CrO_4^{2-}, iar în mediu acid sînt stabili ionii $Cr_2O_7^{2-}$.



$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

galben — portocaliu

4.4.3.2. SEPARAREA CATIONILOR

La separarea cationilor din grupa a III-a, pentru a se evita formarea unei soluții brune coloidale de NiS care trece prin hîrtia de filtru și care deranjează reacțiile de identificare, se procedează astfel: se acidulează soluția cu HCl, se neutralizează cu amoniac, se adaugă puțină clorură de amoniu, se încălzește la fierbere și se introduce sulfură de amoniu incoloră, în picături, agitînd. După precipitare se mai adaugă 0,5—1 ml sulfură de amoniu. (Vezi schema de separare în tabelul 21.)

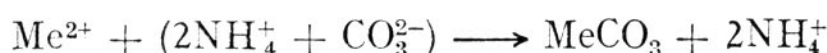
4.4.4. GRUPA CARBONATULUI DE AMONIU (a IV-a)

4.4.4.1. REACȚII DE IDENTIFICARE

Reactiv de grupă: $(NH_4)_2CO_3$.

Cationii: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} fac parte din grupa a II-a a sistemului periodic, grupa metalelor alcalino-pămîntoase. Acești cationi formează sulfuri, cloruri, hidroxizi ușor solubili și carbonați, sulfați, fosfați, cromați, oxalați insolubili. Pentru a se evita formarea carbamatului de amoniu, care ar da săruri solubile, se adaugă amoniac reactivului de grupă, iar pentru a nu precipita Mg^{2+} se adaugă NH_4Cl. Se recomandă ca precipitarea să se facă la temperatură de aproximativ 70°C, deci aproape de fierbere, dar nu la încălzire îndelungată, pentru a nu solubiliza precipitatul.

Ecuația generală:



$$Me^{2+} + (2NH_4^+ + CO_3^{2-}) \longrightarrow MeCO_3 + 2NH_4^+$$

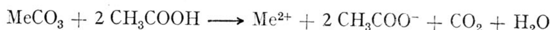
ATENȚIE! *Sărurile de* Ba^{2+} *sînt toxice!*

Temă. Urmînd indicațiile din tabelele 22, 23, 24, să se efectueze practic experiențele, să se completeze ecuațiile și să se noteze observațiile.

Tabelul nr. 22

Ionul	Reactivul: $(NH_4)_2CO_3$. Observații, ecuații	Solubilitate. Observații
Ca^{2+}	$Ca^{2+} + (2NH_4^+ + CO_3^{2-}) \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NH_4^+$ prin încălzire precipitatul obținut devine cristalin	a) CH_3COOH 2 n ....
Sr^{2+}	$Sr^{2+} + (2NH_4^+ + CO_3^{2-}) \rightarrow$ ....↓+....	a) CH_3COOH 2 n ....
Ba^{2+}	$Ba^{2+} + (2NH_4^+ + CO_3^{2-}) \longrightarrow$ ....↓+....	a) CH_3COOH 2 n ....

Se constată că reactivul de grupă dă carbonați sub formă de precipitate albe, amorfe ($CaCO_3$) sau cristaline ($SrCO_3$ și $BaCO_3$) necaracteristice, solubile în acid acetic diluat. Ecuația generală a reacției carbonaților grupei cu acidul acetic este:



$$MeCO_3 + 2\,CH_3COOH \longrightarrow Me^{2+} + 2\,CH_3COO^- + CO_2 + H_2O$$

Tabelul nr. 23

Ionul	Reactivul: H_2SO_4 sau un sulfat. Observații, ecuații	Solubilitate. Observații
Ca^{2+}	$Ca^{2+} + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4\downarrow + 2H^+$ În cazul unei soluții diluate de Ca^{2+} se adaugă alcool etilic	a) $(NH_4)SO_4$: .... $CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2NH_4^+ + [Ca(SO_4)_2]^{2-}$
Sr^{2+}	$Sr^{2+} + H_2SO_4 \longrightarrow$ ....+....	a) $(NH_4)_2SO_4$: .... b) HCl conc. cald: ....
Ba^{2+}	$Ba^{2+} + H_2SO_4 \longrightarrow$ ....+....	a) $(NH_4)_2SO_4$: ....

Se observă că toți trei cationii formează sulfați insolubili sub formă de precipitate albe cristaline; $CaSO_4$ este solubil în $(NH_4)_2SO_4$.

Tabelul nr. 24

Ionul	Reactivul: oxalatul de amoniu $(NH_4)_2C_2O_4$	Solubilitate
Ca^{2+}	$Ca^{2+} + (2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}) \longrightarrow$ $\longrightarrow CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4^+$	a) HCl diluat ....
Sr^{2+}	Sr^{2+} + ... $\longrightarrow$ ......$\downarrow$+......	a) HCl ....
Ba^{2+}	Ba^{2+} + ... $\longrightarrow$ ......$\downarrow$+......	a) HCl ....

Cu oxalatul de amoniu cei trei cationi (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) formează oxalații respectivi, precipitate albe cristaline.

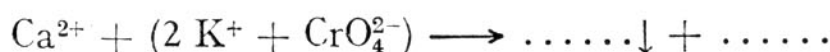
Teme. 1. Să se efectueze practic, în paralel, reacțiile celor trei ioni cu K_2CrO_4, respectiv cu $K_2Cr_2O_7$, folosind o soluție de Ca^{2+} saturată, și o soluție de Sr^{2+} concentrată. Să se noteze observațiile în tabelul nr. 25 indicînd, prin formulă, precipitatul format și cu o linie dacă reacția nu are loc. E indicat să se adauge în fiecare eprubetă puțin acetat de sodiu cristalin.

Tabelul nr. 25

Ionul	CrO_4^{2-}	$Cr_2O_7^{2-}$
Ca^{2+}		
Sr^{2+}		
Ba^{2+}		

Să se confrunte rezultatele obținute cu tabelul completat de la sfîrșitul manualului.

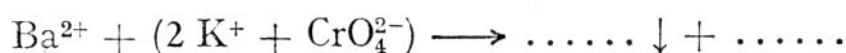
Să se completeze ecuațiile reacțiilor care au avut loc:



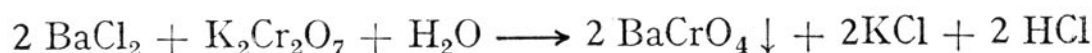
$$Ca^{2+} + (2\,K^+ + CrO_4^{2-}) \longrightarrow \ldots\ldots\downarrow + \ldots\ldots$$



$$Sr^{2+} + (2\,K^+ + CrO_4^{2-}) \longrightarrow \ldots\ldots\downarrow + \ldots\ldots\ldots$$

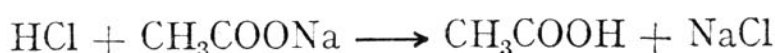


$$Ba^{2+} + (2\,K^+ + CrO_4^{2-}) \longrightarrow \ldots\ldots\downarrow + \ldots\ldots$$



$$2\,BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2\,BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2\,HCl$$

Pentru ca HCl format să nu dizolve cromatul, se adaugă CH_3COONa care, prin reacție cu HCl, pune în libertate CH_3COOH în care cromatul de bariu este insolubil.



$$HCl + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOH + NaCl$$

2. La analiza preliminară s-a pus în evidență prezența ionilor de Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} prin colorația flăcării. Să se repete experiențele respective, pentru fixarea cunoștințelor, trecînd rezultatele într-un tabel.

3. Să se amestece săruri de Ca^{2+}, Sr^{2+}, și Ba^{2+} și să se repete colorația flăcării. La ce concluzie se ajunge?

ÎNTREBĂRI CU RĂSPUNSURI LA ALEGERE

1. Pentru separarea cationilor grupei a IV-a, de cationii celorlalte grupe analitice se folosește reactivul:
   a) K_2CrO_4,
   b) $(NH_4)_2C_2O_4$,
   c) $(NH_4)_2CO_3$,
   d) H_2SO_4.
2. Carbonații cationilor grupei $(NH_4)_2CO_3$ se dizolvă în:
   a) NaOH,
   b) CH_3COOH,
   c) apă.
3. Care dintre cationii grupei a IV-a analitice precipită cu $K_2Cr_2O_7$ formînd cromat insolubil?
   a) Ca^{2+},
   b) Sr^{2+},
   c) Ba^{2+},
   d) toți trei,
   e) nici unul.
4. La separarea grupei prin precipitare cu $(NH_4)_2CO_3$ se adaugă amoniac și clorură de amoniu
   a) pentru precipitarea completă,
   b) pentru a împiedica precipitarea Mg^{2+},
   c) pentru a obține precipitate cristaline.

4.4.4.2. SEPARAREA CATIONILOR

Temă. Pe baza rezultatelor experimentale trecute în tabelele 22, 23, 24 și 25 completați tabelul nr. 26, notînd formulele precipitatelor formate cu diferiți reactivi. Formulele substanțelor solubile scrieți-le ionic. Unde reacția nu este caracteristică trageți o linie.

Tabelul nr. 26

Ionul	$(NH_4)_2CO_3$	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2C_2O_4$	K_2CrO_4	$K_2Cr_2O_7$
Ca^{2+}					
Sr^{2+}					
Ba^{2+}					

Urmăriți tabelul completat (corectați-l, dacă e cazul, după răspunsul dat la sfîrșitul manualului) și propuneți ordinea de separare a cationilor, reactivii folosiți și precizați forma precipitatului.

4.4.5. GRUPA CATIONILOR FĂRĂ REACTIV DE GRUPĂ (a V-a)

Din această grupă fac parte cationii metalelor alcaline și magneziul, de aceea se mai numește și grupa metalelor alcaline. Cationii mai des întîlniți din grupă sînt: Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}.

Metalele alcaline ca și ionul de amoniu dau cloruri, sulfuri și carbonați solubili. Ionul de Mg^{2+}, deși formează hidroxid și carbonat de solubilitate medie, în condițiile de precipitare a celorlalte grupe nu precipită, ci rămîne în soluție putînd fi identificat în grupa metalelor alcaline.

4.4.5.1. REACȚII DE IDENTIFICARE

Temă. Să se efectueze practic reacțiile de identificare descrise în continuare și să se scrie ecuațiile chimice.

Na^+

1) La studiul analizei preliminare s-a constatat că pentru Na^+ este caracteristic colorația flăcării, obținîndu-se culoarea. . . . .

2) *Reacția cu hexahidroxo-stibiatul (antimoniatul) de potasiu*, $K[Sb(OH)_6]$. Se execută pe lamă de microscop și e favorizată de frecarea lamei cu o baghetă de sticlă. La concentrații mici se adaugă și o picătură de alcool. Reac-

Schema de separare și analiză a cationilor grupei $(NH_4)_2CO_3$

[1] Ba^{2+} Sr^{2+} Ca^{2+} + grupa a V-a

Peste soluția 1 se adaugă NH_3 conc. în picături (pînă la miros slab de amoniac) și NH_4Cl 2n, $pH \simeq 9$. Se încălzește la fierbere și se picură soluție 2 n de $(NH_4)_2CO_3$. Se fierbe; se lasă 10 minute, se filtrează. În filtrat se încearcă dacă precipitarea e completă. Precipitatul se spală cu apă fierbinte ce conține NH_3

[2] $BaCO_3\downarrow$ alb | $SrCO_3\downarrow$ alb | $CaCO_3\downarrow$ alb || În filtrat: grupa a V-a

Precipitatul 2 pe filtru se tratează cu 1—2 cm^3 soluție CH_3COOH 2 n fierbinte

$$MeCO_3 + 2CH_3COOH \longrightarrow Me^{2+} + 2CH_3COO^- + CO_2 + H_2O$$

[3] Ba^{2+} Sr^{2+} Ca^{2+}

Soluției 3 i se adaugă 0,5 g CH_3COONa solid și se picură $K_2Cr_2O_7$ 0,5 n. Se fierbe, se răcește la robinet, se filtrează pe un filtru mic, se spală de 2—3 ori cu apă și CH_3COOH

$BaCrO_4\downarrow$ galben + HCl ⟶ Ba^{2+}
R.i.
1) colorația flacării
2) H_2SO_4

[4] în filtrat: Sr^{2+} Ca^{2+} + exces de $Cr_2O_7^{2-}$

Soluția 4 se concentrează pînă la evaporare, într-o capsulă, se tratează cu $(NH_4)_2CO_3$, se filtrează, se spală bine pentru înlăturarea excesului de $K_2Cr_2O_7$

[5] $SrCO_3\downarrow$ $CaCO_3\downarrow$ || În filtrat: excesul de $K_2Cr_2O_7$

Precipitatul 5 se dizolvă în CH_3COOH 2 n

[6] Sr^{2+} Ca^{2+}

Soluția 6 se tratează cu $(NH_4)_2SO_4$; se filtrează

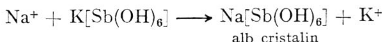
$SrSO_4\downarrow$ alb
R.i.
1) colorația flăcării

[7] $2NH_4^+ + [Ca(SO_4)_2]^{2-}$

Soluția 7 se tratează cu: 1) $(NH_4)_2C_2O_4$ și se obține: $CaC_2O_4\downarrow$ + HCl

2) colorația flăcării

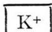
tivul se folosește proaspăt preparat. Apare un precipitat cristalin alb de hexahidroxo-stibiat de sodiu.



$$Na^+ + K[Sb(OH)_6] \longrightarrow \underset{\text{alb cristalin}}{Na[Sb(OH)_6]} + K^+$$

3) *Cu acetatul de uranil*, $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. (Gruparea UO_2^{2+}, uranil, se comportă ca un cation divalent.)

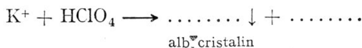
Pe o lamă de microscop se pune o picătură din soluția de Na^+, se evaporă pînă la uscare. Se adaugă un cristal mic de reactiv și o picătură de acid acetic. La microscop se observă obținerea unor cristale galbene, tetraedrice de acetat de uranil și sodiu $NaUO_2(CH_3COO)_3$.



K^+

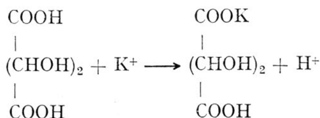
1) La analiza preliminară s-a constatat colorarea flăcării incolore a unui bec de gaz în roz-violet de către sărurile volatile de potasiu. Dacă sărurile de potasiu conțin și ioni de sodiu, flacăra se privește printr-o sticlă albastră de cobalt care are rolul de a absorbi radiațiile galbene ale sodiului.

2) *Cu acidul percloric:*



$$K^+ + HClO_4 \longrightarrow \underset{\text{alb cristalin}}{\ldots\ldots\ldots \downarrow} + \ldots\ldots\ldots$$

3) *Cu acidul tartric* (un acid organic). Reacția se efectuează pe lamă de microscop sau în eprubetă, prin frecare cu bagheta și adăugarea a cîteva picături de alcool.

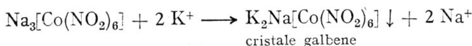


$$\begin{array}{c}COOH\\|\\(CHOH)_2\\|\\COOH\end{array} + K^+ \longrightarrow \begin{array}{c}COOK\\|\\(CHOH)_2\\|\\COOH\end{array} + H^+$$

Se recomandă adăugarea unui amestec tampon de $CH_3COONa + CH_3COOH$ pentru reducerea cantității de acid (H^+) obținută.

4) *Cu hexanitro-cobaltiatul de sodiu*, $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Prepararea reactivului: se adaugă la 2—3 ml soluție 15% $Co(NO_3)_2$ 0,2—0,5g $NaNO_2$ și 1 ml CH_3COOH 10%. Se scutură energic pînă la degajarea vaporilor nitroși. Reacția se efectuează pe lamă de microscop.



$$Na_3[Co(NO_2)_6] + 2\,K^+ \longrightarrow \underset{\text{cristale galbene}}{K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow} + 2\,Na^+$$

Pentru că și ionii de amoniu dau reacții cu acidul tartric, cu acidul percloric și cu hexanitrocobaltiatul de sodiu se recomandă, la analiză, înlăturarea lor prin fierberea soluției cu hidroxid de sodiu.

NH_4^+

1) La analiza preliminară, pentru identificarea ionului NH_4^+ s-a studiat proba cu hidroxid de sodiu.

Temă. Repetați experiența folosind o sare de amoniu și scrieți ecuația reacției chimice.........

Puneți în evidență amoniacul obținut din reacția de mai sus ținînd deasupra eprubetei:

a) hîrtie roșie de turnesol umezită; se observă........

b) hîrtie de filtru îmbibată cu soluție de $CuSO_4$. Se observă.. Să se scrie ecuația reacției:.........

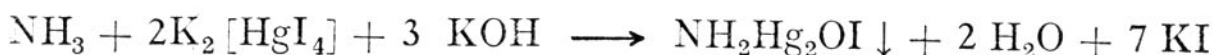
c) Apropiind de eprubetă o baghetă de sticlă înmuiată în acid clorhidric concentrat se observă........... din cauza formării.....

2) *Cu reactivul Nessler (proaspăt preparat), în mediu alcalin,* $K_2[HgI_4]$. Prepararea reactivului: peste 10 cm^3 soluție saturată de $HgCl_2$ (6 %) se adaugă, picătură cu picătură, agitîndu-se, 15 cm^3 soluție 10 % KI pînă la dizolvarea precipitatului roșu-portocaliu.

Temă. Scrieți ecuațiile reacțiilor, studiate la ionul Hg(II).

Peste soluție se adaugă 6 cm^3 soluție NaOH 6n (24 %) și se păstrează în sticlă brună.

O hîrtie de filtru îmbibată cu reactiv Nessler se ține deasupra eprubetei încălzite în care s-a introdus sarea de amoniu și hidroxidul de sodiu și se obține o colorație brună. Reacția se poate efectua și în eprubetă, obținîndu-se un precipitat brun-amorf de iodură oxiamido mercurică.



$$NH_3 + 2K_2[HgI_4] + 3\ KOH \longrightarrow NH_2Hg_2OI \downarrow + 2\ H_2O + 7\ KI$$

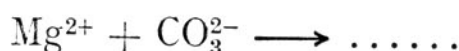
Mg^{2+}

1) *Reacția cu soluție de hidroxizi alcalini.* Într-o eprubetă se introduce 1 ml soluție Mg^{2+} și se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de hidroxid alcalin. Se observă...........



$$Mg^{2+} + HO^- \longrightarrow ....$$

2) *Cu carbonații alcalini.* Peste 1 ml soluție Mg^{2+} se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de carbonat alcalin (Na_2CO_3, K_2CO_3 etc.). Se observă:....



$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow ......$$

● De ce nu se separă Mg^{2+} în grupa carbonatului de amoniu, împreună cu Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}?

Tabelul nr. 28

Schema de analiză a unui amestec de cationi din grupa a V-a

NH_4^+	Mg^{2+}	Na^+	K^+
Cu o parte din substanța solidă inițială (sau soluție) se efectuează r.i. pentru NH_4^+: 1) NaOH. Recunoașterea NH_3 degajat: a) după miros b) cu hîrtie turnesol c) cu HCl d) cu hîrtie filtru îmbibată în soluție de $CuSO_4$ 2) Reactivul Nessler	Într-o porțiune rămasă după separarea grupelor I—IV se efectuează r.i. pentru Mg^{2+}: 1) soluție NaOH 2) carbonat alcalin 3) Na_2HPO_4	Se precipită Mg^{2+} (dacă a fost prezent) cu apă de barită $Ba(OH)_2$; se filtrează $Mg(OH)_2$. — În filtrat se adaugă $(NH_4)_2CO_3$ pentru îndepărtarea ionilor Ba^{2+}. Se fierbe și se filtrează. — Filtratul se evaporă, se calcinează (plimbînd flacăra și pe marginile capsulei), pentru îndepărtarea ionilor NH_4^+. Reziduul se dizolvă în apă distilată acidulată cu o picătură de HNO_3 diluat. Soluția se împarte în două	
		Na^+ r.i. 1) colorația flăcării 2) $K[Sb(OH)_6]$ 3) $UO_2(CH_3COO)_2$	K^+ r.i. 1) colorația flăcării (prin sticlă de cobalt) 2) acid tartric 3) $HClO_4$ 4) $Na_3[Co(NO_2)_6]$

3) *Cu fosfatul disodic în mediu de amoniac și în prezență de* NH_4Cl. Reacția se poate executa pe lamă de microscop sau în eprubetă. Se obține un precipitat alb cristalin:

$$Mg^{2+} + Na_2HPO_4 + NH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow NH_4MgPO_4 \downarrow + 2\,Na^+$$

4) *Cu hexahidroxo-stibiatul de potasiu* Mg^{2+} dă un precipitat cristalin incolor de $Mg[Sb(OH)_6]$.

PROBLEME-ÎNTREBĂRI ȘI ÎNTREBĂRI CU RĂSPUNSURI LA ALEGERE

1. Considerînd că avem de analizat un amestec de săruri din toate grupele (de exemplu: Ag^+, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^+) cînd se identifică NH_4^+? De ce?

2. Cum se identifică ionii de Na^+ și K^+ dintr-un amestec:
   a) prin colorația flăcării, folosind și sticlă de cobalt,
   b) cu acid tartric,
   c) cu $(NH_4)_2CO_3$.

3. Cum se pot identifica ionii NH_4^+ în prezența ionilor: K^+, Na^+, Mg^{2+}?
   a) Cu hexahidroxo-stibiat de potasiu,
   b) cu hexanitro-cobaltiat de potasiu,
   c) cu reactiv Nessler.

4. Elementele din grupa metalelor alcaline pot fi separate de celelalte grupe prin fierbere cu:
   a) H_2S,
   b) $(NH_4)_2CO_3$,
   c) Na_2CO_3,
   d) $(NH_4)_2S + NH_3$.

Separarea grupelor de cationi

<table>
<tr><td colspan="6">Soluția conține: NH_4^+, Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As (III, V), Sb (III, V), Sn (II, IV), Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+.
1</td></tr>
<tr><td rowspan="8">NH_4^+ din substanța solidă inițială r.i.</td><td colspan="5">Soluția 1 se tratează cu soluție HCl 0,3–1 n, se filtrează. Se spală.</td></tr>
<tr><td rowspan="7">Precipitat: $AgCl\downarrow$, $Hg_2Cl_2\downarrow$, $PbCl_2\downarrow$. Analiza, după tabelul nr. 14</td><td colspan="4">Filtrat: clorurile de: Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, (sulfoacizi), Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+.
2</td></tr>
<tr><td colspan="4">Soluția 2 se aduce la $pH \simeq 0,5$, se barbotează H_2S după indicațiile din tabelul nr. 17</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Precipitat: $HgS\downarrow$, $PbS\downarrow$, $Bi_2S_3\downarrow$, $CuS\downarrow$, $CdS\downarrow$ (sulfurile sulfoacizilor). Analiza, după tabelul nr. 17</td><td colspan="3">Filtrat: cloruri de: Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+.
3</td></tr>
<tr><td colspan="3">Soluția 3 se aduce la $pH \simeq 9$, $+ NH_3 + NH_4Cl + (NH_4)_2S$. Se fierbe, se filtrează.</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Precipitat: $CoS\downarrow$, $NiS\downarrow$, $FeS\downarrow$, $Fe_2S_3\downarrow$, $Cr(OH)_3\downarrow$, $Al(OH)_3\downarrow$, $ZnS\downarrow$, $MnS\downarrow$ Analiza, după tabelul nr. 21</td><td colspan="2">Filtrat: cloruri de Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+.
4</td></tr>
<tr><td colspan="2">Soluția 4 se evaporă pentru concentrarea ei și pentru a se coagula eventualele sulfuri coloidale de Ni și Co. Dacă soluția se înnegrește se adaugă CH_3COOH, se încălzește și se filtrează. În filtrat se adaugă $NH_3 + NH_4Cl$, $pH \simeq 9$, $+ (NH_4)_2CO_3$</td></tr>
<tr><td>Precipitat: $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$. Analiza, după tabelul nr. 27</td><td>Filtrat: Mg^{2+}, K^+, Na^+ Analiza, după tabelul nr. 28</td></tr>
</table>

4.5. ANALIZA UNUI AMESTEC DE CATIONI

Dacă amestecul de analizat conține cationi din mai multe grupe analitice sau din toate cele cinci, se procedează în felul următor: se încearcă succesiv reactivii de grupă pe cîteva picături de soluție (sau pe cantități foarte mici). Dacă reacția este pozitivă, adică apare precipitat, se tratează întreaga cantitate de soluție cu reactivul de grupă; iar dacă rezultatul este negativ, se trece la grupa următoare.

În analiza cationilor se procedează la o analiză sistematică, la separarea pe grupe și la separarea în cadrul grupei a cationilor; cu cationii separați se efectuează reacții de identificare. Este foarte important ca precipitările să fie complete, în fiecare grupă, și să se spele bine precipitatul, pentru o separare netă.

4.6. ANALIZA ANIONILOR

Nu există o clasificare unică și general acceptată a anionilor. Încercările de clasificare se bazează pe solubilitatea sărurilor de bariu și de argint a acizilor corespunzători sau pe alte criterii. Reactivii $BaCl_2$ și $AgNO_3$ servesc nu pentru a separa grupele, ci numai pentru a le pune în evidență.

În majoritatea cazurilor nu este nevoie să se recurgă la separarea anionilor; analiza se face prin metoda fracționării (identificarea unui anion în prezența celorlalți).

Una din clasificările anionilor în grupe este următoarea:

1. Cu acid sulfuric diluat dau gaze (CO_2, SO_2, NO_2, H_2S etc.), ce se recunosc după culoare, miros, reacție caracteristică. De exemplu: CO_3^{2-}, S^{2-}, SO_3^{2-}, NO_2^- (studiate la analiza preliminară).
2. Cu $AgNO_3$ dau săruri greu solubile în HNO_3 diluat. Cu $BaCl_2$ nu precipită. De exemplu: Cl^-, Br^-, S^{2-}, I^-.
3. Cu $AgNO_3$ nu precipită. Cu $BaCl_2$ dau precipitate insolubile în acizi diluați De exemplu: SO_4^{2-}, F^-.
4. Cu $AgNO_3$ și $BaCl_2$ dau precipitate practic insolubile în apă, dar solubile în acid azotic diluat. De exemplu: CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}.
5. Cu $AgNO_3$ și $BaCl_2$ dau săruri solubile în apă. De exemplu: NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-, ClO_3^-.

Se vor da în continuare reacțiile de identificare pentru cei mai întîlniți anioni: Cl^-, Br^-, I^-, CO_3^{2-}, CH_3COO^-, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}, S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}.

La analiza preliminară s-au studiat o serie de reacții de identificare care se execută din substanța solidă și care dau indicii prețioase asupra anionilor existenți, cum ar fi: încălzirea în tub închis, reacția cu H_2SO_4 2n, cu H_2SO_4 concentrat și cu H_2SO_4 concentrat și alcool. (Să se revadă paragrafele 4.3.2 și 4.3.6.)

Identificarea anionilor se poate face din substanța solidă sau din soluție (extractul carbonic). Din substanța solidă se identifică anionii: CO_3^{2-}, CH_3COO^-, SO_3^{2-}, S^{2-}. Obținerea extractului carbonic are drept scop înlăturarea metalelor grele, care ar da reacții secundare. Se procedează astfel: se ia într-o capsulă o cantitate de substanță de analizat solidă, se amestecă cu o cantitate de 3—4 ori mai mare de Na_2CO_3, se adaugă 50—75 cm³ apă distilată și se fierbe 5—10 minute. Ionii metalici, cu excepția celor alcalini, trec în carbonați sau hidroxizi insolubili. Se filtrează, filtratul fiind extractul carbonic. Extractul carbonic se împarte în două și se neutralizează:

a) o parte cu acid clorhidric diluat, din care se identifică NO_3^-;

b) o parte cu acid azotic diluat, din care se identifică: NO_2^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, CH_3COO^-, H_3BO_3.

Neutralizarea se face în prezență de indicator.

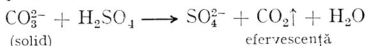
După neutralizare se fierbe soluția pentru îndepărtarea CO_2. Dacă în soluție sînt urme de Cu^{2+}, care colorează extractul carbonic în albastru, soluția neutralizată se încălzește pentru precipitarea oxidului de cupru. Dacă extractul carbonic e colorat în violet sau galben, se barbotează hidrogen sulfurat, se adaugă amoniac, se filtrează, se acidulează și se încălzește.

4.6.1. REACȚII DE IDENTIFICARE

Identificarea ionului CO_3^{2-}

Se face numai din substanța inițială, în extractul carbonic fiind introduși ioni carbonat.

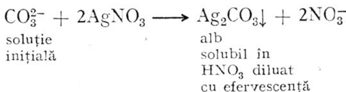
1) *Cu* H_2SO_4 *diluat:*



$$CO_3^{2-} + H_2SO_4 \longrightarrow SO_4^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O$$

(solid) efervescență

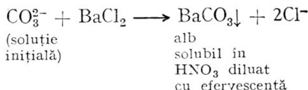
2) *Cu* $AgNO_3$:



$$CO_3^{2-} + 2AgNO_3 \longrightarrow Ag_2CO_3\downarrow + 2NO_3^-$$

soluție inițială; alb solubil în HNO_3 diluat cu efervescență

3) *Cu* $BaCl_2$:



$$CO_3^{2-} + BaCl_2 \longrightarrow BaCO_3\downarrow + 2Cl^-$$

(soluție inițială); alb solubil în HNO_3 diluat cu efervescență

Identificarea ionului CH_3COO^-

— Se lucrează cu sarea solidă.

1) *Cu* H_2SO_4 2n: la încălzire se simte miros de oțet.

2) *Cu* H_2SO_4 *concentrat și alcool:* se simte miros de fructe.

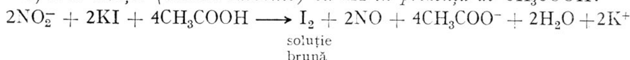
Identificarea ionului NO_2^-

Reacțiile 1) și 2) se execută din substanța inițială.

1) *Încălzirea în tub închis:* apar vapori bruni (NO_2).

2) *Cu* H_2SO_4 *diluat:* apar vapori bruni (vezi analiza preliminară).

3) *Din soluție (extract carbonic) cu* KI *în prezență de* CH_3COOH:



$$2NO_2^- + 2KI + 4CH_3COOH \longrightarrow \underset{\text{soluție brună}}{I_2} + 2NO + 4CH_3COO^- + 2H_2O + 2K^+$$

Temă. Să se arate procesele de oxido-reducere.

4) *Cu benzidină,* pe hîrtie de filtru. Apare o pată galbenă.

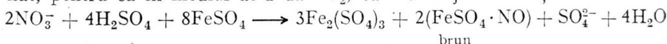
Identificarea ionului NO_3^-

1) *Cu* H_2SO_4 *concentrat,* din substanța inițială. Se obține NO_2 (gaz brun).

2) *Inelul feros.* Se lucrează cu soluția de extract carbonic.

Mod de lucru: Se iau în eprubetă 1—2 cm^3 soluție de analizat, se răcește bine în curent de apă. Pe pereții eprubetei se preling 1—2 cm^3 H_2SO_4 concentrat, se răcește din nou. (Se observă două straturi distincte, nu se amestecă!) Intr-o altă eprubetă se pregătesc 1—2 cm^3 soluție concentrată de $FeSO_4$, se răcește și se adaugă încet, prin prelingere, în prima eprubetă. La suprafața de separare se obține un inel brun de sulfat de Fe(II) și de nitrozil ($FeSO_4.NO$).

Înainte de începerea experienței trebuie îndepărtat complet ionul carbonat, pentru că în mediul acid dă CO_2, care deranjează reacția.



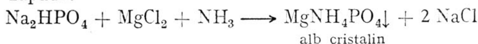
$$2NO_3^- + 4H_2SO_4 + 8FeSO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + \underset{\text{brun}}{2(FeSO_4 \cdot NO)} + SO_4^{2-} + 4H_2O$$

Temă. Să se arate procesele de oxido-reducere.

Identificarea ionului PO_4^{3-}

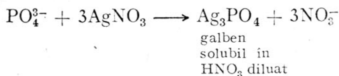
Identificarea se face din extractul carbonic.

1) *Cu amestec magnezian.* Reactivul se prepară din sare de Mg^{2+} cu soluție de NH_3. Se obține $Mg(OH)_2$ și se adaugă NH_4Cl pînă la dizolvarea precipitatului. Reactivul astfel preparat se adaugă unei soluții de fosfat și se obține un precipitat cristalin alb de fosfat dublu de magneziu și amoniu. Se poate ucra și pe lamă de microscop observîndu-se niște cristale asemănătoare steluțelor de zăpadă.



$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{alb cristalin}}{MgNH_4PO_4\downarrow} + 2\,NaCl$$

2) *Cu* $AgNO_3$:



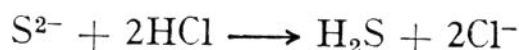
$$PO_4^{3-} + 3AgNO_3 \longrightarrow \underset{\text{galben solubil în } HNO_3 \text{ diluat}}{Ag_3PO_4} + 3NO_3^-$$

3) *Cu molibdatul de amoniu*, $(NH_4)_2MoO_4$, în mediu de acid azotic, la ușoară încălzire formează un precipitat galben de fosfomolibdat de amoniu.

În general fosfații metalelor alcalino-pămîntoase și ai metalelor grele sînt substanțe insolubile în apă, dar solubile în acizi diluați (de exemplu, în HNO_3 diluat).

Identificarea ionului S^{2-}

1) *Cu* H_2SO_4 *diluat sau* HCl *diluat*, din substanța inițială:



$$S^{2-} + 2HCl \longrightarrow H_2S + 2Cl^-$$

H_2S se pune în evidență cu o hîrtie de filtru îmbibată cu o sare solubilă de Pb^{2+} (acetat sau azotat), ținută la gura eprubetei. Hîrtia se înnegrește.



$$Pb^{2+} + H_2S \longrightarrow \underset{\text{negru}}{PbS\downarrow} + 2H^+$$

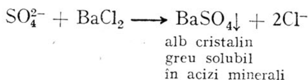
Identificarea ionului SO_3^{2-}

1) Din substanța inițială, *cu* H_2SO_4 *diluat* se degajă SO_2, cu miros de sulf ars.

Identificarea ionului SO_4^{2-}

Se face din extractul carbonic.

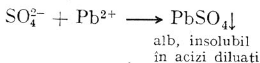
1) *Cu* $BaCl_2$:



$$SO_4^{2-} + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2Cl^-$$

alb cristalin
greu solubil
în acizi minerali

2) *Cu acetat sau azotat de plumb*:



$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \longrightarrow PbSO_4\downarrow$$

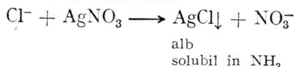
alb, insolubil
în acizi diluați

Identificarea H_3BO_3

Vezi 4.3. Analiza preliminară.

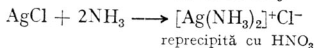
Indentificarea ionului Cl^-

1) *Cu* $AgNO_3$, din extract carbonic:



$$Cl^- + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + NO_3^-$$

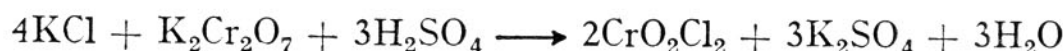
alb
solubil în NH_3



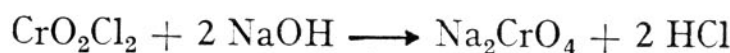
$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+Cl^-$$

reprecipită cu HNO_3

2) *Reacția cromilului.* Se lucrează cu substanța solidă inițială. Mod de lucru: într-o eprubetă uscată se introduce puțină sare solidă (clorură), se adaugă $K_2Cr_2O_7$ solid pulverizat (jumătate din cantitatea de sare), se umezește cu H_2SO_4 concentrat. Se obțin vapori bruni de clorură de cromil (CrO_2Cl_2). Se introduce cu atenție în eprubetă o baghetă de sticlă umezită cu soluție de NaOH, se ține în vaporii bruni și se șterge apoi pe o hîrtie de filtru. Pata galbenă obținută e dată de Na_2CrO_4. Se pot face, pe hîrtie de filtru, reacțiile de identificare ale CrO_4^{2-} cu $AgNO_3$ sau $Hg_2(NO_3)_2$.



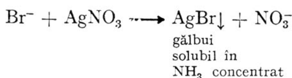
$$4KCl + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$



$$CrO_2Cl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2CrO_4 + 2\,HCl$$

Identificarea ionului Br^-

1) *Cu* $AgNO_3$, din extract carbonic:



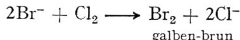
$$Br^- + AgNO_3 \longrightarrow AgBr\downarrow + NO_3^-$$

gălbui
solubil în
NH_3 concentrat



$$AgBr + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ Br^-$$

2) *Cu apa de clor,* din extract carbonic:



$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

galben-brun

Bromul se poate extrage cu CS_2 sau CCl_4. Apare colorație galben-brună.

Identificarea ionului I^-

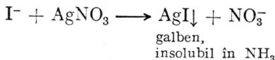
— Din substanța inițială:

1) *Încălzirea în tub închis.* Apar vapori violeți, sublimat negru.

2) *Reacția cu* H_2SO_4.

— Din extract carbonic:

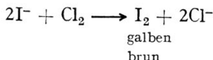
3) *Cu* $AgNO_3$:



$$I^- + AgNO_3 \longrightarrow AgI\downarrow + NO_3^-$$

galben,
insolubil în NH_3

4) *Cu apa de clor:*



$$2I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2Cl^-$$

galben
brun

Iodul se extrage în CS_2 sau CCl_4; colorația este violetă.

Identificarea ionilor Cl^-, Br^-, I^- din extractul carbonic

Se încearcă reacția cu $AgNO_3$:
— dacă se obține un precipitat alb, insolubil în HNO_3, se presupune că e clorură și se execută reacția cromilului;
— dacă se obține un precipitat gălbui, poate fi Br^-, I^- sau ambii. Se încearcă în acest caz reacția cu apă de clor și se extrage halogenul cu CS_2 sau CCl_4:
— dacă stratul de CS_2 sau CCl_4, la agitare, este galben-brun, înseamnă că este Br^-;
— dacă stratul de solvent este violet, înseamnă că e prezent I^-, sau I^- și Br^- împreună.

Se procedează în acest caz astfel: la apariția culorii violete, care indică prezența ionului I^-, se adaugă, picătură cu picătură, apă de clor și se agită pînă la dispariția culorii violet. Dacă stratul de CCl_4 sau CS_2 se decolorează fără să treacă prin culoarea galben-brun, înseamnă că nu sînt prezenți ionii Br^-. Trecerea culorii violet în galben-brun indică prezența ionului Br^-.

Teme. 1. Să se identifice prin încercări practice anionii de pe cele trei sticle de ceas neetichetate și să se întocmească referatul lucrării.
2. Să se facă analiza sistematică a unui amestec de săruri, parcurgînd etapele arătate în paragraful 4.2., și să se întocmească un referat după modelul de la paragraful 4.3.7.

CAPITOLUL 5

ANALIZA CHIMICĂ CANTITATIVĂ

5.1. CLASIFICAREA METODELOR ANALITICE CANTITATIVE

Determinarea analitică presupune măsurarea, cu un anumit instrument, a unei mărimi fizice X (masă, volum, conductanță electrică, tensiune electromotoare, intensitate de curent etc.) care este legată într-o manieră biunivocă fie de concentrația C a constituentului ce se analizează, fie de cantitatea G a acestuia:

$$X = f(C) \quad \text{sau} \quad X = f(G).$$

Singurul caz interesant, utilizat în cadrul tuturor metodelor curente de analiză, este cel corespunzător unei relații de proporționalitate:

$$X = kC \quad \text{sau} \quad X = kG.$$

În cadrul metodelor cantitative de analiză, coeficientul de proporționalitate k este în principiu cunoscut sau poate fi calculat.

Într-o analiză cantitativă mărimea măsurată poate să depindă direct sau mai puțin direct de concentrația sau de masa componentului analizat.

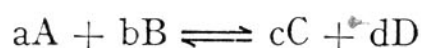
Grupa de metode analitice în care raportul mărime măsurabilă — masă se cunoaște exact și nu necesită etalonare se numesc *metode absolute sau independente.*

Grupa metodelor analitice care se caracterizează prin faptul că nu măsoară direct masa componentului ci o mărime fizică dependentă de masă și la care (în mod obișnuit) raportul dintre mărimea măsurată și masa sau concentrația constituentului trebuie determinat cu ajutorul etaloanelor poartă denumirea de *metode relative sau neindependente.*

Din grupa metodelor absolute fac parte *metodele chimice* (gravimetria și volumetria), numite astfel datorită rolului principal pe care îl au reacțiile chimice în determinare.

Metodele chimice de analiză cantitativă utilizează numai acele reacții care conduc la procese cantitative. Pentru determinări se aleg reacțiile chimice care au loc cu formare de produși stabili, cum sînt: reacțiile de precipitare în analiza gravimetrică; reacțiile de neutralizare, reacțiile redox, reacțiile cu formare de precipitate, reacțiile cu formare de complecși, reacțiile cu formare de substanțe simple, solubile dar greu disociabile în analiza volumetrică.

De exemplu, pentru determinarea unui component A sau B dintr-un material ce se analizează, se ia o porțiune exact măsurată (o probă) care, după aducerea la o formă reacționabilă (de obicei prin dizolvare), se tratează cu un reactiv B sau A (după o metodă stabilită anterior), cînd are loc reacția:



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

În analiza gravimetrică constituentul (A sau B) este trecut cu ajutorul reactivului (B sau A) într-o fază solidă (C sau D), ce se separă cantitativ de restul soluției și se aduce la o formă cu o compoziție definită și constantă utilizînd un tratament adecvat. Se cîntărește cu ajutorul balanței analitice masa precipitatului, iar cantitatea de constituent analizat se calculează din cantitatea de precipitat, pe baza relației stoechiometrice ce există între masa precipitatului și masa constituentului.

În analiza volumetrică constituentul analizat (A sau B) se determină prin măsurarea exactă (cu ajutorul biuretei sau al pipetei) a volumului de reactiv (B sau A), de concentrație cunoscută, adăugat pînă la momentul echi-

valenței (decelat cu ajutorul unor sisteme indicatoare). Cunoscînd cantitatea de reactiv și raportul de combinare constituent — reactiv se calculează cantitatea de constituent analizat.

Din grupa metodelor relative fac parte *metodele fizico-chimice* de analiză. În cadrul acestui grup de metode nu se determină direct masa constituenților materialelor analizate, ci se măsoară o anumită mărime dependentă de masa sau de concentrația acestora. Cantitatea de constituent analizat sau concentrația acestuia se determină pe baza relațiilor de dependență existente între mărimea măsurată și masă sau concentrație. Aceste metode sînt fizice în sensul că, în final, măsurarea este un procedeu fizic; în același timp sînt și chimice, deoarece valoarea mărimii măsurate depinde de compoziția chimică a constituentului ce se determină.

Metodele analitice ce fac parte din această grupă sînt foarte variate; pentru toate formele de energie există metode analitice corespunzătoare (termice, electrochimice, optice, magnetice, radiochimice etc.).

Metodele fizico-chimice se caracterizează prin utilizarea unor aparate complexe de măsurare și de înregistrare și de aceea se mai numesc și *metode instrumentale.*

În afară de determinări propriu-zise, metodele fizico-chimice și-au găsit aplicații multiple și variate, pentru stabilirea altor caracteristici ale substanțelor sau sistemelor studiate, ca de exemplu: determinarea de structuri, calcularea de constante analitice, urmărirea diferitelor procese chimice, elucidarea mecanismelor de reacție, separări etc.

5.2. CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR

(Moduri de exprimare a concentrației)

Concentrația unei soluții este o mărime ce exprimă raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată (solidă, lichidă sau gazoasă) și cantitatea sau volumul de dizolvant sau de soluție obținută. Se poate exprima în diferite moduri.

Un mod simplu de exprimare a concentrației este dat prin cantitățile relative ale componenților *în unități de masă, în număr de moli* sau în *unități de volum.*

Concentrația procentuală (%) reprezintă numărul de grame de substanță dizolvată în 100 g de soluție. Este un mod de exprimare a unei concentrații aproximative ce se folosește în practica analitică la prepararea soluțiilor auxiliare.

Atunci cînd substanța dizolvată este un lichid sau un gaz, concentrația poate fi exprimată și în volume de substanță dizolvată la 100 volume soluție.

Concentrația procentuală în volume reprezintă volume de substanță dizolvată la 100 volume de soluție. De exemplu, alcool 90% în volume înseamnă o soluție obținută prin dizolvarea a 90 cm³ alcool la 100 cm³ soluție.

Concentrația unei soluții exprimată în fracții molare reprezintă raportul dintre numărul de moli al unui component și numărul total de moli din soluție.

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=n} n_i}$$

Suma fracțiilor molare ale tuturor componenților este 1.

Concentrația molară (molaritatea) reprezintă numărul de moli substanță dizolvată în 1 000 cm³ de soluție. Molaritatea se notează prin: m, M sau paranteze drepte și este raportul dintre masa de substanță (G) dizolvată într-un litru de soluție și masa moleculară M a substanței:

$$\mathrm{m} = \frac{G}{M}$$

Concentrația formulară sau formularitatea reprezintă numărul de mase formulare de substanță dizolvată în 1 000 cm³ de soluție. A fost introdus sistemul formular pentru a evita existența unei ilogici în sistemul molar. De exemplu, se spune că se dizolvă un mol de clorură de sodiu (58,44 g) într-un litru de soluție, obținîndu-se o soluție 1 molar. Molul însă presupune că se lucrează cu molecule. În realitate clorura de sodiu, atît în stare solidă, cît și în soluție, există sub forma de ioni (Na^+ și Cl^-); de aceea este mai corect ca 58,44 să fie numită masă formulară și nu masă moleculară.

Formularitatea se notează prin F.

Concentrația molală sau molalitatea exprimă numărul de moli dizolvați în 1 000 grame de dizolvant.

Concentrația normală (normalitatea) sau *concentrația valară* este reprezentată prin numărul de echivalenți-gram existenți într-un litru de soluție. Se notează prin n sau N și se poate calcula utilizînd relația:

$$\mathrm{n} = \frac{G}{E}$$

unde: G este cantitatea de substanță dizolvată în 1 000 cm³ soluție;

E — masa echivalentă a substanței dizolvate,

sau:

$$\mathrm{n} = \frac{pG}{M} \text{ rezultînd } \mathrm{n} = p\mathrm{m}$$

unde: n, m, M și G au semnificațiile de mai sus;

p este numărul de particule active (ioni hidroniu, ioni hidroxil, electroni sau echivalenți ai acestora) cu care reacționează substanța respectivă în reacția folosită.

Echivalentul-gram se definește în funcție de reacția chimică la care participă elementul, ionul, substanța compusă pentru care se determină această mărime.

În reacțiile de neutralizare, echivalentul-gram reprezintă cantitatea de substanță ce reacționează cu un echivalent-gram de protoni, adică cu un proton-gram (masa în grame a unui proton înmulțită cu numărul lui Avogadro $= 1{,}674 \cdot 10^{-24}$ g $\cdot\ 6{,}023 \cdot 10^{23} = 1{,}08$ g) sau înlocuiește un proton-gram în reacția respectivă. De exemplu, echivalentul-gram al hidroxidului de sodiu este 40 g, deoarece în reacția de neutralizare cu un acid vor reacționa 40 g de hidroxid de sodiu cu un proton-gram; al hidroxidului de aluminiu este 78/3 g, al acidului sulfuric 98/2 g etc.

În reacțiile redox, prin *echivalent-gram* se înțelege cantitatea de substanță ce reacționează cu un electron-gram (masa în grame a unui electron înmulțită cu numărul lui Avogadro $= 9{,}107 \cdot 10^{-28} \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} = 5{,}49 \cdot 10^{-4}$ g). De exemplu, un ion-gram Fe^{3+} (55,85 g) pentru a se reduce la un ion-gram Fe^{2+} (55,85 g) va reacționa cu un electron-gram și deci echivalentul-gram al fierului în această reacție redox este 55,85 g.

Pentru alte tipuri de reacții, echivalentul-gram reprezintă cantitatea de substanță ce reacționează cu o altă cantitate de substanță corespunzătoare unui proton-gram sau unui electron-gram.

În practica măsurătorilor analitice se utilizează volume de soluții de ordinul cm³, de unde rezultă că numărul molilor sau al echivalenților-gram întrebuințați este mic. De aceea, este indicat să se utilizeze unități mai mici, atît pentru cantitățile de substanțe dizolvate cît și pentru volumele de soluție.) Pentru volum se întrebuințează cm³, iar pentru cantitate milimolul (mmol și miliechivalentul-gram (mechiv-g) sau milivalul (mval), mărimi care reprezintă a mia parte dintr-un mol și respectiv dintr-un echivalent-gram.

Normalitatea unei soluții se exprimă, deci, prin numărul de echivalenți-gram de substanță dizolvată în 1 000 cm³ de soluție, dar și prin numărul de miliechivalenți-gram de substanță existenți într-un cm³ de soluție.

Titrul soluțiilor notat prin T reprezintă cantitatea de substanță în grame dizolvată într-un cm³ de soluție.

$$T = \frac{G}{1\,000} = \frac{\text{n}E}{1\,000} = \frac{\text{m}M}{1\,000}$$

unde G, n, E, m, M au semnificațiile de mai sus.

Exerciţii

1. Un volum de 500 cm³ soluţie conţine 120 g hidroxid de sodiu şi are $\rho = 1,220$ g/cm³. Ce concentraţie procentuală are soluţia?

R. 19,67%

2. În 300 cm³ dintr-o soluţie 10^{-1} n a unui acid H_2A (practic total disociat) sînt dizolvate 1,4700 g acid. Care este masa moleculară a acidului H_2A?

R. 98

3. O soluţie 10,82% de hidroxid de sodiu ($\rho = 1,11$ g/cm³) este echivalentă cu o soluţie dintr-o altă bază B de concentraţie 18,36% cu $\rho = 1,40$ g/cm³. Care este masa echivalentă a bazei B?

R. 85,68

4. Să se determine valoarea fracţiei molare pentru fiecare component a unei soluţii (în apă) de acid acetic 11,80%.

R. 0,96; 0,04

5. Să se calculeze valoarea fracţiei molare a substanţei dizolvate, (H_2SO_4) într-o soluţie 3 m de acid sulfuric care are $\rho = 1,170$ g/cm³.

R. 0,058

6. O soluţie de amoniac de concentraţie 2,50 n corespunde unei concentraţii procentuale de 4,35%. Care este densitatea soluţiei?

R. 0,977 g/cm³

7. Să se calculeze concentraţia formulară şi normală pentru o soluţie de clorură de sodiu, ştiind că s-au dizolvat 5,85 g clorură de sodiu în 100 cm³ soluţie.

R. 1 F; 1 n

8. Să se calculeze molaritatea şi normalitatea unei soluţii de acid sulfuric cu $T = 0,0049$ g/cm³.

R. $5 \cdot 10^{-2}$ m; $1 \cdot 10^{-1}$ n

9. Care este normalitatea unei soluţii de permanganat de potasiu, dacă s-au dizolvat 0,1580 g substanţă în 500 cm³ soluţie puternic acidulată?

R. $1 \cdot 10^{-2}$ n

10. Să se calculeze aciditatea exprimată în echiv-g l^{-1} a unei soluţii obţinută prin amestecarea a 200 cm³ soluţie de acid clorhidric $1,8 \cdot 10^{-1}$ n cu 300 cm³ soluţie de acid sulfuric $4 \cdot 10^{-2}$ m.

R. $1,2 \cdot 10^{-1}$ n

11. Se dizolvă 4 mmoli dintr-un acid H_3A (toţi hidrogenii ionizabili) în 250 cm³ soluţie. Cîţi cm³ dintr-o soluţie de hidroxid de sodiu $2 \cdot 10^{-1}$ n vor neutraliza o probă de 50 cm³ soluţie de acid?

R. 12 cm³

12. Cîte miligrame clorură de calciu se găsesc în 15 cm³ soluţie $2 \cdot 10^{-1}$ F?

R. 332,7 mg

13. La 100 cm³ soluţie 2 m de acid acetic se adaugă 900 cm³ apă distilată. Ce concentraţie normală are soluţia? Cîţi mvali acid acetic conţine?

R. $2 \cdot 10^{-1}$ n; 200 mvali

14. Care este concentraţia molală a unei soluţii rezultată prin amestecarea a 500 g soluţie de azotat de argint 10% cu 200 g soluţie de azotat de argint 25% şi cu 300 g apă?

R. $6,5 \cdot 10^{-1}$ molal

15. Titrul unei soluții de sulfat de magneziu este 0,0048 g Mg^{2+}/cm^3. Cîți cm^3 dintr-o soluție de hidroxid de potasiu $2 \cdot 10^{-1}$ m se vor consuma în reacția dintre 15 cm^3 soluție de sulfat de magneziu și soluția de hidroxid de potasiu?

R. 30 cm^3

16. Titrul unei soluții de sulfat de fer (II) este 0,0050 g Fe (II)/cm^3. Cîți cm^3 dintr-o soluție de permanganat de potasiu 10^{-1} n sînt necesari pentru a oxida ferul din 11,17 cm^3 soluție, în mediu puternic acid?

R. 10 cm^3

17. Concentrația molală a unei soluții de hidroxid de sodiu este 4. La această soluție se adaugă 300 cm^3 apă distilată. Ce concentrație molară are soluția rezultată dacă densitatea primei soluții a fost: $\rho = 1,15$ g/cm^3?

R. 3,05 m

18. Se amestecă 250 cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric 3 m cu $\rho = 1,05$ g/cm^3, cu 300 cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric 20 % ($\rho = 1,10$ g/cm^3) și cu 450 cm^3 apă distilată. Ce concentrație procentuală are soluția rezultată?

R. 8,95 %

19. Să se determine normalitatea unei soluții alcaline care s-a obținut prin dizolvarea a 8,17 g hidroxid de sodiu cu un conținut de 2,00 % impurități greu solubile și a 14,07 g hidroxid de potasiu cu 0,50 % impurități greu solubile, în 500 cm^3 de soluție?

R. $9 \cdot 10^{-1}$ n

20. Care este normalitatea unei soluții de hidroxid de sodiu dacă prin amestecarea unui anumit volum din această soluție cu un volum dublu dintr-o soluție de acid sulfuric $5 \cdot 10^{-2}$ m, se obține o soluție neutră?

R. $2 \cdot 10^{-1}$ n

21. Să se calculeze concentrațiile molare ale sărurilor dintr-un amestec format din volume egale de soluție de clorură de potasiu $6 \cdot 10^{-1}$ m, soluție de clorură de magneziu 1,5 m și soluție de azotat de bariu $3 \cdot 10^{-1}$ m.

R. $2 \cdot 10^{-1}$ m; $5 \cdot 10^{-1}$ m; $1 \cdot 10^{-1}$ m

5.3. EXACTITATEA ȘI PRECIZIA ÎN ANALIZA CANTITATIVĂ

Analiza chimică cantitativă necesită măsurători exacte, deoarece, indiferent de metoda utilizată în analiză, rezultatele obținute trebuie să corespundă valorilor determinate. Fiecare metodă de analiză chimică este constituită dintr-o suită de operații (dizolvare, precipitare, filtrare, cîntărire etc.), pentru efectuarea cărora se folosește aparatură specială, diferiți reactivi. La realizarea analizelor concură foarte mulți factori, care pot introduce o serie de erori. Pentru a trage cele mai juste concluzii din rezultatele obținute în urma măsurătorilor analitice, necesare unei interpretări corecte a diverselor procese studiate, chimistul trebuie să-și însușească metodele adecvate pentru evaluarea datelor experimentale. În cadrul acestui manual se vor prezenta numai unele noțiuni elementare privind principalele erori ce pot să apară într-o analiză chimică.

5.3.1. CLASIFICAREA ERORILOR

Erorile se pot clasifica avînd în vedere diferite criterii de clasificare. Astfel, *după cauzele care le produc*, pot fi împărțite în două categorii: *erori sistematice* (determinate sau permanente) și *erori întîmplătoare* (accidentale sau temporare).

Erorile sistematice au cauze permanente ce pot fi cunoscute. Cauzele fiind permanente, erorile se repetă în toate determinările, astfel cauza poate fi descoperită și înlăturată, evitînd în felul acesta abaterea.

Din grupa erorilor sistematice fac parte:

— Erorile care depind de metoda de analiză utilizată. Acestea pot proveni: dintr-o anumită solubilitate a precipitatului, datorită unor reacții care nu se produc practic total, din cauza unor reacții și fenomene fizico-chimice secundare, datorită caracterului higroscopic al unor produși, atunci cînd pot precipita și alți ioni existenți în soluție, datorită pierderilor prin descompunere sau volatilizare la calcinare etc.

— Erori care depind de aparate și manipularea lor: aparate defecte, etalonarea greșită a vaselor de măsură și a aparatelor, necunoașterea manevrării aparatelor etc.

— Erori datorite impurificării soluțiilor prin atacarea materialului din care sînt confecționate vasele în care sînt păstrate etc.

— Erori care depind de tehnica executării analizei: nerespectarea indicațiilor prevăzute de metodă, necalificarea operatorului etc.

Erorile întîmplătoare au cauze variabile și de aceea la măsurări repetate se pot schimba atît ca mărime cît și ca semn. Ele nu pot fi apreciate din timp și apar datorită condițiilor specifice în care se execută determinarea, ca: variația factorilor mediului extern (fluctuații de temperatură, de presiune, de umiditate), datorită impurificărilor accidentale, neatenției în timpul lucrului, vibrațiilor în timpul citirii la aparate etc.

5.3.2. EXACTITATE ȘI PRECIZIE

În discuțiile obișnuite, termenii exactitate și precizie sînt folosiți cu înțeles sinonim; atunci însă cînd acești termeni sînt aplicați unor date științifice este necesar să se facă distincție între ei. Un rezultat exact este acela care concordă cu valoarea adevărată a mărimii măsurate. Precizia se referă la concordanța între rezultatele experimentale ale unui grup de măsurători. Valoarea erorilor sistematice determină gradul exactității rezultatului, iar valoarea erorilor accidentale determină precizia lui. Cu cît valorile erorilor sistematice sînt mai mici, cu atît rezultatul este mai exact și cu cît rezultatele mai multor determinări, efectuate asupra aceleiași mărimi, sînt mai apropiate între ele, cu atît precizia este mai mare (rezultatele sînt reproductibile).

În analiza chimică cantitativă se cere ca rezultatele prezentate să corespundă valorilor reale ale mărimilor determinate și de aceea este necesar să fie înlăturate, pe cît se poate, erorile ce intervin la efectuarea unei analize.

Din cele două grupe de erori (sistematice și întîmplătoare), erorile sistematice se pot înlătura, deoarece au cauze care pot fi cunoscute. Erorile întîmplătoare, fiind provocate de cauze necunoscute de către operator, rămîn în determinări și fac ca rezultatele acestora să se abată de la valorile reale. Prezentarea unor rezultate cît mai apropiate de cele adevărate necesită corecții, care se bazează pe calculul statistic al erorilor. Cadrul acestui manual nu permite prezentarea calculului erorilor accidentale.

După modul de exprimare, erorile pot fi: *erori absolute* și *erori relative*.

Eroarea absolută a unei determinări, e_a, reprezintă diferența dintre rezultatul experimental X și valoarea reală A. În majoritatea cazurilor valoarea A nu este cunoscută (deoarece aceasta se determină) și la calcularea erorii absolute este înlocuită, fie cu cel mai sigur rezultat, fie, de cele mai multe ori, cu media aritmetică a determinărilor, $\bar{X}$.

$$e_a = |X - \bar{X}(A)|$$

Se presupune, de exemplu, că, într-o analiză gravimetrică a unui minereu ce conține fer, s-a găsit că acest metal este conținut în proporție de 9,85%. Dacă se cunoaște că ferul în acest material reprezintă, de exemplu, 9,75%, eroarea absolută va fi de 0,10%. În cazul în care valoarea reală nu se cunoaște, se fac mai multe determinări, să zicem trei, care conduc la următoarele rezultate: $X_1 = 9{,}80\%$, $X_2 = 9{,}73\%$ și $X_3 = 9{,}75\%$. Valoarea medie, $\bar{X} = 9{,}76\%$ se obține din media aritmetică a valorilor celor trei determinări. S-a constatat că valoarea medie este cea mai apropiată de valoarea reală și atunci cînd ea rezultă dintr-un număr foarte mare de determinări (medie generalizată), se apropie foarte mult de rezultatul real.

În cazul folosirii mediei aritmetice a celor trei rezultate, erorile absolute pentru fiecare determinare sînt:

$$e_{a_1} = 9{,}80 - 9{,}76 = 0{,}04\%; \quad e_{a_2} = 9{,}73 - 9{,}76 = -0{,}03\%;$$

$$e_{a_3} = 9{,}75 - 9{,}76 = -0{,}01\%.$$

Eroarea relativă, notată e_r, reprezintă raportul dintre valoarea erorii absolute și valoarea reală a mărimii ce se măsoară sau media rezultatelor. De obicei eroarea relativă se exprimă în procente, $e_r\%$, adică eroarea relativă înmulțită cu 100.

$$e_r\% = \frac{e_a}{\bar{X}(A)} \cdot 100$$

În cazul exemplului ales, eroarea relativă procentuală este:

$$e_r\% = \frac{0{,}10}{9{,}75} \cdot 100 = 1{,}03\%$$

Dacă nu se cunoaşte valoarea reală, atunci, pentru fiecare determinare, eroarea relativă procentuală este:

$$e_{r_1}\% = \frac{0,04}{9,76} \cdot 100 = 0,41\%; \quad e_{r_2}\% = \frac{0,03}{9,76} \cdot 100 = 0,31\%;$$

$$e_{r_3}\% = \frac{0,01}{9,76} \cdot 100 = 0,10\%.$$

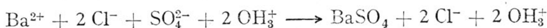
Pentru o valoare dată a erorii absolute, la o valoare reală A sau o medie a rezultatelor $\overline{X}$ mai mare, corespunde o eroare relativă mai mică.

5.4. ANALIZA GRAVIMETRICĂ

5.4.1. OBIECTUL GRAVIMETRIEI

Gravimetria cuprinde metodele de analiză cantitativă care, pentru determinarea unuia sau a mai multor constituenţi dintr-o probă, utilizează separarea acestora (cu un reactiv specific) sub formă de compuşi greu solubili (precipitate). Precipitatul se prelucrează în aşa fel încît: să fie pur, să fie adus la o formă stabilă de compoziţie bine definită, iar masa să rămînă constantă. Se determină prin cîntărire masa precipitatului şi din relaţia stoechiometrică ce există între masa produsului obţinut şi masa constituentului analizat se determină conţinutul în constituent al probei.

Exemplu. La determinarea ionului de bariu dintr-o soluţie de clorură de bariu se precipită, cu o soluţie diluată de acid sulfuric, conform reacţiei:



$$Ba^{2+} + 2\,Cl^- + SO_4^{2-} + 2\,OH_3^+ \longrightarrow BaSO_4 + 2\,Cl^- + 2\,OH_3^+$$

Se separă prin filtrare precipitatul de sulfat de bariu; se spală de impurităţi; se calcinează precipitatul într-un creuzet pînă la masă constantă. Din diferenţa dintre masa creuzetului cu substanţă şi a creuzetului gol se determină masa sulfatului de bariu (G). Din relaţia de combinare cunoscută se calculează cantitatea de bariu din probă. La un mol $BaSO_4$ corespunde un ion-gram Ba^{2+}

La a grame $BaSO_4$ corespund x grame Ba^{2+}

$$x = \frac{137,34}{233,34} \cdot a$$

Într-o determinare cantitativă, la separarea constituenţilor, se au în vedere mai multe condiţii:

— separarea să fie practic completă încît cantitatea de constituent analizat rămasă în soluţie să fie mai mică sau cel mult egală cu sensibilitatea balanţei;

— substanţa cîntărită să posede o compoziţie bine definită şi să fie pură.

În unele cazuri, prin acțiunea unui reactiv se degajă un gaz (de exemplu dioxidul de carbon) care se absoarbe într-un vas de absorbție (ce conține o substanță absorbantă pentru gazul degajat), cîntărit în prealabil. După absorbția gazului se recîntărește vasul și prin diferență se află masa gazului absorbit. Se mai poate proceda și în alt mod: se cîntărește o probă din materialul analizat; se încălzește proba pînă la descompunere termică, cînd se degajă substanța volatilă analizată; se recîntărește și, prin diferență, se determină masa substanței volatile degajate.

Un capitol separat al gravimetriei îl formează *electrogravimetria* care utilizează electroliza pentru separarea constituentului analizat, ce este depus pe un electrod care se cîntărește înainte și după electroliză.

Se poate realiza și o separare magnetică, iar metoda se numește *magnetogravimetrie.*

5.4.2. PRINCIPALELE OPERAȚII UTILIZATE ÎN ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Analiza gravimetrică presupune o succesiune de operații dintre care mai importante sînt următoarele: *a.* pregătirea substanței pentru analiză și luarea probei; *b.* aducerea probelor în soluție; *c.* precipitarea; *d.* filtrarea și spălarea precipitatelor; *e.* uscarea și calcinarea precipitatelor; *f.* cîntărirea; *g.* calcularea rezultatelor.

5.4.2.1. PREGĂTIREA SUBSTANȚELOR PENTRU ANALIZĂ ȘI LUAREA PROBELOR

Analizele se execută cu cantități de substanță mai mici sau mai mari (10^{-12}g — 1 g pentru substanțe în stare solidă), numite probe, separate din masa de material analizat.

Pregătirea substanțelor în vederea analizei se face în mod diferențiat în funcție de natura lor și de scopul urmărit în analiză. Pentru efectuarea unei analize *în scop științific* (ca, de exemplu: stabilirea compoziției atomice a unei substanțe) se cere ca substanța analizată să fie pură și omogenă. *Analiza tehnică* urmărește obținerea unei probe care să reprezinte cît se poate de exact *compoziția medie* a masei de material analizat.

În primul caz, pregătirea substanței pentru analiză constă în îndepărtarea impurităților prin diverse mijloace; în al doilea caz se procedează la analiza materialului în starea existentă.

Precizia analizelor tehnice depinde în mare măsură de modul de colectare a probelor și de mărimea lor. Dacă materialele analizate sînt gaze, soluții sau substanțe solide omogene de granulație mică, luarea probei nu prezintă dificultăți; condiția care se pune este ca proba să conțină o cantitate suficientă din componentul ce urmează să fie determinat. Luarea probelor din materialele neomogene se face în așa fel încît conținutul lor să corespundă conținutului mediu al materialului și, în acest caz, se pune problema luării

de probe medii. Prelucrarea acestor materiale presupune în primul rînd omogenizarea lor și reducerea dimensiunilor particulelor ce le alcătuiesc (prin sfărîmare, prin mojarare etc.).

Mărimea probei de analiză mai depinde de: compoziția materialului analizat și în special de conținutul procentual al constituentului ce se determină, apoi, de compoziția și structura precipitatului obținut. Cantitatea de precipitat obținută trebuie să permită o filtrare rapidă, o eliminare cît mai completă a impurităților prin spălare. Cînd se lucrează cu precipitate cristaline, mărimea probei de analiză poate fi cu mult mai mare decît în cazul precipitatelor coloidale.

Pe o rondelă de hîrtie de filtru cu diametrul de 7 cm se filtrează ușor o cantitate corespunzătoare la 0,5000 g precipitat cristalin (volum mic) iar pentru precipitatele coloidale (volum mare) aceasta se reduce la 0,1000 g formă cîntărită.

Exemple: 1) Aproximativ ce cantitate de clorură de bariu cristalizată se ia în analiză pentru determinarea ionului de bariu prin precipitare ca sulfat de bariu? $A_{Ba} = 137,34$; $A_S = 32$; $A_O = 16$; $A_{Cl} = 35,457$.

Rezolvare. Precipitatul de sulfat de bariu este cristalin și de aceea cantitatea de probă trebuie să corespundă la 0,1000 g formă cîntărită ($BaSO_4$).

$$M_{BaSO_4} = 233,34; \qquad M_{BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 244,25$$

1 mol $BaSO_4$ (233,34 g) rezultă dintr-un mol de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (244,25 g)
0,5000 g $BaSO_4$ rezultă din x g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$.

$$x = \frac{244,25}{233,34} \cdot 0,5000 = 0,5234 \text{ g}$$

Mărimea probei luată în analiză va fi în jurul valorii calculate (0,5234 g).

2) Să se găsească cantitatea de aliaj ce conține 97% fer care trebuie să se ia în analiză la determinarea ferului prin precipitare ca $Fe(OH)_3$ și calcinare la Fe_2O_3.

$$A_{Fe} = 55,85; \qquad A_O = 16$$

Rezolvare. Precipitatul de hidroxid de Fe(III) este voluminos și relativ greu de filtrat și de spălat și de aceea cantitatea maximă de formă cîntărită va fi de 0,1000 g.

1 mol Fe_2O_3 (159,70 g) rezultă din 2 ioni-gram Fe (III) (111,70 g)

0,1000 Fe_2O_3 rezultă din x g Fe (III)

$$x = \frac{111,70}{159,70} \cdot 0,1000 = 0,0699 \text{ g Fe (III)}$$

100 g aliaj conțin 97% fer
y .... 0,0699 g fer

$$y = \frac{0,0699 \cdot 100}{97} = 0,0721 \text{ g aliaj (mărimea probei).}$$

Masa probei luate în analiză se determină prin diferența a două cîntăriri ce se pot face avînd substanța într-o fiolă, pe o sticlă de ceas, într-o capsulă sau pahar mic, dar în nici un caz nu este permisă cîntărirea direct pe talerele balanței sau pe o hîrtie.

Exerciții.

1. Ce cantitate de sulfat de magneziu cristalizat se ia în analiză pentru a se determina anionul sulfat sub formă de sulfat de bariu? $M_{MgSO_4 \cdot 7H_2O} = 246{,}37$; $M_{BaSO_4} = 233{,}34$.

R. 0,5279 g

2. Ce cantitate de aliaj care conține 10,58% aluminiu se ia la analiza aluminiului, știind că acesta se determină gravimetric prin precipitare ca hidroxid de aluminiu și calcinare la oxid de aluminiu (Al_2O_3)? $A_{Al} = 27$; $M_{Al_2O_3} = 102$.

R. 0,5000 g

3. Să se calculeze cantitatea de țipirig ce conține 83,00% clorură de amoniu ce poate fi luată la analiza ionului de clor sub formă de clorură de argint, dacă masa de clorură de argint obținută trebuie să fie 0,2500 g·$A_{Cl} = 35{,}457$; $M_{AgCl} = 143{,}327$; $M_{NH_4Cl} = 53{,}457$.

R. 0,1123 g

4. Se ia o probă ce conține numai carbonat de calciu și carbonat de magneziu, iar raportul calciu/magneziu este 55. Să se calculeze procentele de carbonat de calciu și de carbonat de magneziu din probă.
$A_{Ca} = 40$; $A_{Mg} = 24{,}32$; $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{MgCO_3} = 84{,}32$.

R. 97,54%; 2,46%

5. Care este mărimea probei luată la analiza ferului, dacă procentul de fer din probă este egal cu 25 x (x = grame probă), iar factorul 2 Fe/Fe_2O_3 este de 20 ori mai mic decît procentul de fer? $A_{Fe} = 55{,}85$; $M_{Fe_2O_3} = 159{,}70$.

R. 0,5595 g

5.4.2.2. ADUCEREA PROBELOR ÎN SOLUȚIE

Efectuarea unei analize chimice se poate realiza pe probe solide, lichide sau în stare de gaz, utilizînd metode adecvate. Cea mai mare parte dintre metodele de analiză necesită aducerea în soluție a probelor prin dizolvarea lor cu diverși solvenți. Cazurile frecvent întîlnite presupun dizolvarea substanțelor solide în solvenți lichizi.

În determinările cantitative se cere ca procedeul de aducere în soluție a probelor să nu includă pierderi de material analizat și să nu introducă noi specii chimice jenante, greu de îndepărtat.

Aducerea în soluție a probelor se face cu diverse substanțe (în stare lichidă sau solidă) numite dizolvanți (solventi), care se aleg în funcție de compoziția și structura materialelor ce se dizolvă, avînd grijă ca excesul de dizolvant să nu împiedice mersul ulterior al analizei.

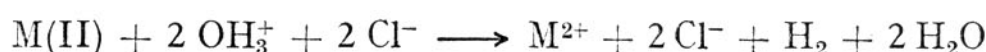
În practica analitică, cuvîntul greu solubil se referă numai la insolubilitatea în apă. Utilizînd diverși agenți de dizolvare (acizi, baze, complexanți, topituri) aproape toate substanțele pot fi aduse în soluție.

În mod obişnuit, dizolvarea este operaţia prin care un material (element, substanţă compusă, aliaj, minereu etc.) este solubilizat cu ajutorul unui dizolvant, amestecuri de dizolvanţi lichizi, sau amestecuri dizolvant-reactiv, la temperatura obişnuită sau la temperatura de fierbere a soluţiei.

Prin dezagregare se înţelege, în mod curent, aducerea în soluţie a diverselor materiale greu solubile prin topire cu diverşi fondanţi la temperatură ridicată. În aceste condiţii au loc procese chimice profunde care transformă materialul respectiv într-un produs uşor solubil.

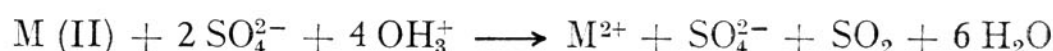
Aducerea în soluţie a substanţelor greu solubile în apă se poate realiza cu acizi, cu baze, cu agenţi de complexare etc.

Metalele cu potenţiale de ionizare negative (aşezate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor de ionizare) pot fi uşor oxidate, chiar de către ionii hidroniu; aceste metale şi aliajele lor se aduc în soluţie cu ajutorul acizilor neoxidanţi (acid clorhidric, acid sulfuric diluat):

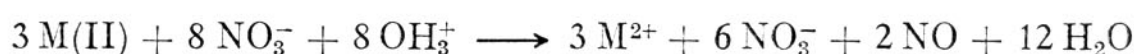


$$M(II) + 2\,OH_3^+ + 2\,Cl^- \longrightarrow M^{2+} + 2\,Cl^- + H_2 + 2\,H_2O$$

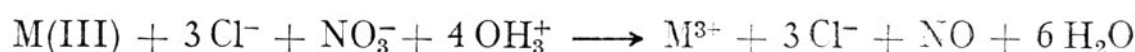
Metalele cu potenţiale de ionizare pozitive se aduc în soluţie cu acizi ce au caracter oxidant (acid sulfuric concentrat, acid azotic, acid percloric, amestecuri de acizi etc.):



$$M\,(II) + 2\,SO_4^{2-} + 4\,OH_3^+ \longrightarrow M^{2+} + SO_4^{2-} + SO_2 + 6\,H_2O$$

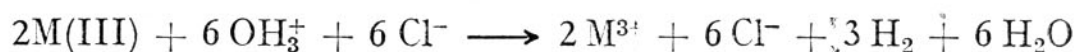


$$3\,M(II) + 8\,NO_3^- + 8\,OH_3^+ \longrightarrow 3\,M^{2+} + 6\,NO_3^- + 2\,NO + 12\,H_2O$$



$$M(III) + 3\,Cl^- + NO_3^- + 4\,OH_3^+ \longrightarrow M^{3+} + 3\,Cl^- + NO + 6\,H_2O$$

Metalele ai căror hidroxizi au caracter amfoter (zinc, aluminiu, staniu etc.) şi aliajele lor se aduc în soluţie atît cu ajutorul acizilor cît şi prin utilizarea hidroxizilor alcalini:



$$2M(III) + 6\,OH_3^+ + 6\,Cl^- \longrightarrow 2\,M^{3+} + 6\,Cl^- + 3\,H_2 + 6\,H_2O$$



$$2\,M(III) + 6\,Na^+ + 6\,HO^- + 6\,H_2O \longrightarrow 6\,Na^+ + 2\,[M(OH)_6]^{3-} + 3\,H_2$$

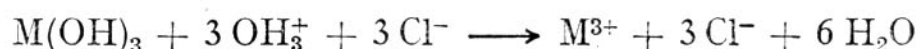
Sărurile acizilor slabi (carbonaţi, sulfuri, fosfaţi etc.) se aduc în soluţie, de obicei, cu acizi tari, conform echilibrului:



$$B_bA_a + ba\,OH_3^+ \rightleftharpoons bB^{a+} + a\,H_bA + ba\,H_2O$$

Solubilitatea acestor săruri depinde de pH-ul soluţiei, de gradul de disociere al acizilor slabi formaţi, exprimat prin constantele de aciditate, precum şi de produsul de solubilitate al substanţei ce se solubilizează.

Hidroxizii şi unii oxizi greu solubili se aduc în soluţie cu acizi:

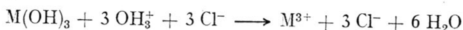


$$M(OH)_3 + 3\,OH_3^+ + 3\,Cl^- \longrightarrow M^{3+} + 3\,Cl^- + 6\,H_2O$$

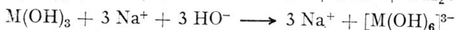


$$MO + 2\,OH_3^+ + 2\,Cl^- \longrightarrow M^{2+} + 2\,Cl^- + 3\,H_2O$$

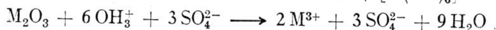
Hidroxizii și oxizii amfoteri se solubilizează atît în mediu acid cît și în mediu bazic:



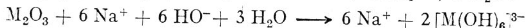
$$M(OH)_3 + 3\,OH_3^+ + 3\,Cl^- \longrightarrow M^{3+} + 3\,Cl^- + 6\,H_2O$$



$$M(OH)_3 + 3\,Na^+ + 3\,HO^- \longrightarrow 3\,Na^+ + [M(OH)_6]^{3-}$$

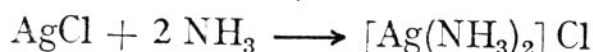


$$M_2O_3 + 6\,OH_3^+ + 3\,SO_4^{2-} \longrightarrow 2\,M^{3+} + 3\,SO_4^{2-} + 9\,H_2O$$



$$M_2O_3 + 6\,Na^+ + 6\,HO^- + 3\,H_2O \longrightarrow 6\,Na^+ + 2\,[M(OH)_6]^{3-}$$

Agenții de complexare (liganzii) pot solubiliza substanțele greu solubile prin formare de complecși stabili solubili. De exemplu, aducerea în soluție a clorurii de argint prin tratare cu soluție de amoniac:



$$AgCl + 2\,NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]\,Cl$$

Substanțele care nu sînt solubile în apă, acizi sau baze se aduc în soluție prin topire cu ajutorul fondanților la temperaturi ridicate.

Fondanții sînt substanțe solide care, amestecate intim cu proba și încălzite pînă la topirea amestecului, realizează mijloace mai energice de atacare, favorizînd trecerea în soluție a probei. Fondanții pot avea:

1) Caracter bazic (carbonatul de sodiu, carbonatul de potasiu, oxizii de sodiu și de potasiu, hidroxizii de sodiu și de potasiu, peroxizii alcalini și alcalino-pămîntoși, boraxul etc.).

2) Caracter acid (acidul oxalic, sulfatul acid de potasiu, pirosulfatul de potasiu etc.).

3) Caracter oxidant (peroxizii alcalini, azotatul de potasiu, cloratul de potasiu etc.).

4) Caracter reducător (cărbunele, sulful, cianura de potasiu etc.).

5) Caracter sulfurant (sulfurile metalelor alcaline și de amoniu, polisulfurile metalelor alcaline și de amoniu).

Exerciții

1. O probă de 0,6500 g aliaj ce conține 40% zinc și 60% aluminiu a fost solubilizată prin tratare cu o soluție de hidroxid de sodiu 20 n. Cîți cm³ soluție de hidroxid de sodiu sînt necesari, considerînd un exces de solubilizant de 25%? $A_{Zn} = 65{,}37$; $A_{Al} = 27$; $M_{NaOH} = 40$.

R. 3,21 cm³

2. Cîți cm³ de soluție de acid azotic 30% ($\rho = 1{,}18$ g/cm³) sînt necesari pentru a dizolva 0,6354 g cupru, dacă s-a adăugat un exces de acid azotic de 10%? $A_{Cu} = 63{,}54$; $M_{HNO_3} = 63$.

R. 5,22 cm³

3. Un litru de soluție conține 54,6855 grame acid clorhidric. Cîți cm³ din această soluție sînt necesari pentru a trece în soluție 0,6250 grame carbonat de calciu ce conține 25% impurități insolubile? $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{HCl} = 36{,}457$.

R. 6,25 cm³

4. Cîte grame clorură de argint se solubilizează în 15 cm³ de soluție de amoniac 2 m, știind că s-a utilizat un exces de soluție de amoniac de 50%? $M_{AgCl} = 143{,}32$; $M_{NH_3} = 17$.

R. 1,4332 g

5. Se analizează o probă de 0,2000 grame aliaj (Cu—Zn) ce conține 60 % cupru și 40 % zinc. a) Cum se realizează solubilizarea? b) Cîți cm³ de soluție de hidroxid de sodiu 1,5 m și cîți cm³ de soluție de acid sulfuric 6 m sînt necesari pentru dizolvarea aliajului, dacă în ambele cazuri s-a utilizat un exces de solubilizant de 25 %? $A_{Cu} = 63,54$; $A_{Zn} = 65,37$; $M_{NaOH} = 40$; $M_{H_2SO_4} = 98$.

R. a) Se solubilizează în primul rînd zincul prin tratare cu soluție de hidroxid de sodiu și apoi reziduul rămas (cupru) se solubilizează în soluție de acid sulfuric.

b) 2,04 cm³; 0,63 cm³.

6. Proba analizată conține 30 % carbonat de bariu și 70 % carbonat de calciu. După aducerea în soluție, ionii de bariu și ionii de calciu se precipită cu o soluție de acid sulfuric 10^{-1} n, obținîndu-se 0,2000 g amestec de sulfați. a) Ce solublizant s-a utilizat? b) Care este mărimea probei? c) Ce volum de soluție de acid sulfuric a fost necesar pentru precipitare, știind că s-a adăugat un exces de 50 %? $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{BaCO_3} = 197,36$; $M_{CaSO_4} = 136$; $M_{BaSO_4} = 233,34$.

R. a) soluție de acid clorhidric; b) 0,1531 g; c) 39,12 cm³

7. Se analizează conținutul procentual al unui aliaj ce conține aluminiu, magneziu și calciu. Se ia o probă de 0,7500 g aliaj și se tratează cu 7,50 cm³ soluție de hidroxid de sodiu 5 n pentru solubilizarea aluminiului (exces de hidroxid de sodiu de 25 %). O altă probă de 1,0000 g a fost tratată în soluție cu 21,00 cm³ de soluție de acid clorhidric 6 n (exces de acid de 50 %). Știind că în aliaj raportul magneziu/aliaj este de 1/2 să se prezinte conținutul procentual al aliajului. Aliajul conține și componenți insolubili în cele două medii. $A_{Al} = 27$; $A_{Mg} = 24,32$; $A_{Ca} = 40$; $M_{NaOH} = 40$; $M_{HCl} = 36,457$.

R. 36,00 % Al; 50,00 % Mg; 5,60 % Ca; 8,40 % componenți insolubili.

8. O probă de 1,0000 g, ce conține 40,00 % carbonat de calciu și 60,00 % carbonat de bariu se aduce în soluție și apoi se precipită ionii de calciu și de bariu cu o soluție de acid sulfuric 3 n. Ce volum de soluție de acid sulfuric s-a utilizat la precipitare, dacă s-a adăugat un exces de 50,00 %? $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{BaCO_3} = 197,36$; $M_{CaSO_4} = 136$; $M_{BaSO_4} = 233,36$.

R. 7,04 cm³

9. Care a fost mărimea unei probe de var, ce conține 97,00 % oxid de calciu și 3,00 % carbonat de calciu, dacă pentru dizolvare s-au folosit 9,50 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 2,50 n? $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{CaO} = 56$; $M_{HCl} = 36,457$.

R. 1,1602 g

10. Cîți cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 16,00 % ($\rho = 1,08$ g/cm³) sînt necesari pentru a dizolva 0,8505 g dintr-un amestec format din 75,00 % oxid de calciu și 25,00 % oxid de magneziu, știind că s-a adăugat un exces de acid de 10,00 %? $M_{CaO} = 56$; $M_{MgO} = 40,31$.

R. 7,03 cm³

11. O probă conține sulfat de calciu și sulfat de bariu într-un raport de masă egal cu 3. Să se calculeze raportul cantităților de carbonat de calciu și de carbonat de bariu formate în urma dezagregării prin topire cu amestec de carbonat de sodiu și carbonat de potasiu. $M_{CaSO_4} = 136$; $M_{BaSO_4} = 233,36$; $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{BaCO_3} = 197,36$.

R. 2,6

12. Un dolomit conține numai carbonat de calciu și carbonat de magneziu. Care este conținutul procentual în cei doi constituenți, dacă pentru dizolvarea unei probe de 0,7525 g s-au folosit 1,40 cm³ de acid clorhidric 36,457% (ρ = 1,18 g/cm³)? M_{CaCO_3} = 100; M_{MgCO_3} = 84,32; M_{HCl} = 36,457.

R. 47,16% $CaCO_3$; 52,88% $MgCO_3$

13. Ce procent de oxid de aluminiu a conținut o probă de 0,2700 g, dacă după dezagregare, prin topire cu sulfat acid de potasiu, au mai rămas 0,0211 g substanță nedezagregată?

R. 92,19%

5.4.2.3. PRECIPITAREA

Operația prin care constituentul analizat este trecut într-o formă greu solubilă (precipitat) în mediul de reacție se numește precipitare. Reactivii utilizați pentru obținerea de precipitate sînt denumiți *precipitanți*. Precipitatul poate fi un element, dar în majoritatea cazurilor este o substanță compusă (hidroxizi, săruri etc.).

Precipitatele utilizate în analiza cantitativă trebuie să îndeplinească mai multe condiții:

1) să fie practic insolubile;

2) să corespundă unei anumite structuri morfologice, care să permită o filtrare rapidă și o spălare de impurități practic completă;

3) să posede sau să se transforme într-un produs cu o compoziție bine definită, cu formulă cunoscută;

4) prin uscare sau calcinare să capete o formă stabilă, de compoziție cunoscută;

5) conținutul componentului analizat în precipitat trebuie să fie cît mai mic posibil, astfel încît erorile ce intervin în determinare să devină neînsemnate. De exemplu, nichelul se poate determina fie sub formă de oxid de nichel (NiO — forma cîntărită), fie sub formă de nichel-dimetilglioximat ($NiC_8O_4N_4H_{14}$).

Se preferă, pentru determinarea gravimetrică a nichelului, metoda ca nichel-dimetilglioximat, deoarece procentul de nichel din molecula compusului este mai mic decît în cazul oxidului de nichel, ceea ce conduce la o eroare mai mică în analiză.

Compușii chimici, chiar și cei foarte greu solubili, prezintă totuși o oarecare solubilitate și de aceea nu se utilizează termenul de insolubil, ci termenii de *greu solubil sau practic insolubil.*

În determinările gravimetrice se aleg acele precipitate, care, în condiții optime de lucru, pot fi practic insolubile, adică acele precipitate pentru care cantitatea dizolvată nu este mai mare decît eroarea admisă la cîntărire (sensibilitatea balanței).

Pentru stabilirea condițiilor optime de precipitare este necesar să se cunoască echilibrele ce au loc în reacția de precipitare și modul cum aceste echilibre se deplasează, în funcție de diverși factori ce le influențează.

Solubilitatea unui precipitat este măsura cantitivității reacției de precipitare și ea depinde în primul rînd de *natura precipitatului*, exprimată prin *produsul de solubilitate*, precum și *de condițiile de lucru* (exces de precipitant, concentrația ionilor hidroniu, diverse săruri, complexanți, procese redox, natura dizolvantului etc.).

Produsul de solubilitate (P_s) al unui electrolit este egal cu produsul concentrațiilor ionilor componenți în soluție saturată. Pentru o sare de forma A_aB_b, care disociază conform echilibrului:



$$B_bA_a \rightleftharpoons bB^{a+} + aA^{b-} \qquad (1)$$

produsul de solubilitate este dat de relația:

$$P_s = [B^{a+}]^b \cdot [A^{b-}]^a \qquad (2)$$

La o anumită temperatură, produsul de solubilitate are o valoare constantă.

O substanță precipită atunci cînd produsul concentrațiilor ionilor săi este mai mare sau cel mult egal cu produsul de solubilitate.

Solubilitatea substanțelor se poate exprima în mai multe moduri, din care reținem:

— *solubilitate în g/l de soluție* (S_g);

— *solubilitate în moli/litru* de soluție sau *solubilitate molară* (S_m).

Relația dintre solubilitatea molară și solubilitatea în grame este următoarea:

$$S_m = \frac{S_g}{M}$$

unde: M este masa moleculară a substanței.

După solubilitatea lor într-un anumit dizolvant, substanțele pot fi ușor solubile ($S_m \geqslant 10^{-2}$ mol·l^{-1}), cu solubilitate medie (10^{-2} mol·l$^{-1} \geqslant S_m \geqslant$ $\geqslant 10^{-5}$ mol·l^{-1}) și greu solubile sau practic insolubile ($S_m \leqslant 10^{-5}$ mol·l^{-1}).

Relația solubilitate—produs de solubilitate în cazul în care în soluție există numai ionii participanți la formarea precipitatului în raport stoechiometric, neexistînd alte efecte secundare (exces de precipitant, influența ionilor de hidroniu, agenți de complexare, ioni străini de ionii precipitatului, procese redox etc.) se deduce în modul următor.

Considerînd echilibrul de dizolvare pentru un electrolit solid (B_bA_a):



$$B_bA_a \rightleftharpoons bB^{a+} + aA^{b-} \qquad (1)$$

în cazul în care s-a dizolvat un mol de electrolit B_bA_a, într-un litru de soluție, vor exista (b + a) ioni-gram.

Pentru S_m moli substanță dizolvată într-un litru de soluție vor corespunde ($bS_m + aS_m$) ioni-gram.

Se înlocuiesc în produsul de solubilitate concentrațiile ionilor în funcție de solubilitatea molară a substanței solide:

$$P_s = [B^{a+}]^b \cdot [A^{b-}]^a \quad (2)$$

$$[B^{a+}] = b\,S_m; [A^{b-}] = a\,S_m \quad (3)$$

$$P_s = b^b S_m^b \cdot a^a S_m^a = a^a b^b S_m^{a+b} \quad (4)$$

sau:

$$S_m = \sqrt[a+b]{\frac{P_s}{a^a b^b}} \quad (5)$$

Pentru un precipitat $A_aB_bC_c$, relația solubilitate — produs de solubilitate devine:

$$S_m = \sqrt[a+b+c]{\frac{P_s}{a^a b^b c^c}} \quad (6)$$

Solubilitatea precipitatelor depinde de produsul de solubilitate, și anume, crește cînd valoarea produsului de solubilitate crește conform relației stabilite. Precipitarea este cu atît mai completă, la o anumită temperatură, cu cît produsul de solubilitate al precipitatului este mai mic.

Solubilitatea compușilor greu solubili este influențată, pe de o parte, *de activitatea fazei solide* (activitatea ionilor în cristal), iar, pe de altă parte, *de activitatea fazei soluție* (activitatea ionilor în soluție). Deplasarea echilibrelor de precipitare spre formarea sau dizolvarea precipitatelor depinde de starea celor două faze (faza solidă și faza soluție).

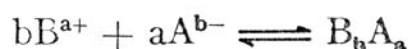
Factorii care influențează solubilitatea precipitatelor prin modificarea activității fazei solide sînt: temperatura, sistemul de cristalizare, gradul de hidratare, dimensiunea particulelor precipitatului, timpul de contact fază solidă—fază soluție, adsorbția diverșilor ioni la suprafața precipitatului etc.

Factorii care influențează solubilitatea precipitatelor prin modificarea activității fazei soluție sînt: excesul de precipitant, concentrația ionilor hidroniu, ionii străini, complexanții, procesele redox, natura dizolvantului etc.

Dintre factorii amintiți, în continuare vor fi discutați numai aceia care, prin modificarea lor, conduc la variații sensibile în ceea ce privește solubilitatea precipitatelor.

Excesul de precipitant modifică solubilitatea precipitatelor prin influența pe care o exercită asupra echilibrului de precipitare.

Scriind un echilibru de precipitare în formă generală:



$$bB^{a+} + aA^{b-} \rightleftharpoons B_bA_a$$

Dacă în echilibrul scris mai sus se consideră că se determină anionul A^{b-}, iar ionul B^{a+} este precipitantul, la mărirea concentrației în ioni B^{a+}, conform principiului lui Le Châtelier, echilibrul se va deplasa spre formarea precipitatului, solubilitatea acestuia scade.

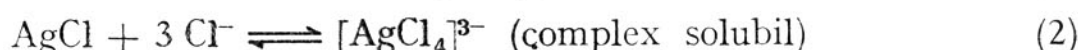
Excesul de precipitant adăugat este mai mare sau mai mic în funcție de solubilitatea precipitatelor. Pentru precipitatele cu solubilitate medie se adaugă un exces de precipitant de circa 50%, iar pentru precipitatele cu solubilitate foarte mică este necesar un exces de precipitant mai mic.

Solubilitatea precipitatelor descrește la adăugarea de precipitant în exces, cu condiția ca în prezența excesului de precipitant să nu se formeze produși solubili (complecși etc.).

De exemplu, la precipitarea cationului Ag^+ cu anionul Cl^-, nu se admite un exces de precipitant oricît de mare deoarece se formează complecși solubili, după reacțiile:



$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \text{ (precipitat)} \qquad (1)$$



$$AgCl + 3\,Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_4]^{3-} \text{ (complex solubil)} \qquad (2)$$

Influența concentrației ionilor hidroniu este simțită cu precădere asupra solubilității precipitatelor care sînt hidroxizi sau săruri ale acizilor slabi.

Se consideră un hidroxid greu solubil $B(OH)_a$ care disociază conform echilibrului:



$$B(OH)_a \rightleftharpoons B^{a+} + a\,HO \qquad (1)$$

În prezența ionilor hidroniu proveniți din ionizarea unui acid:



$$aHO^- + aOH_3^+ \rightleftharpoons 2a\,H_2O \qquad (2)$$

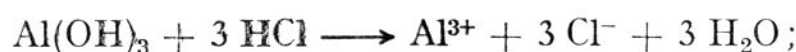
sau:



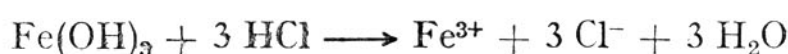
$$B(OH)_a + a\,OH_3^+ \longrightarrow B^{a+} + 2a\,H_2O \qquad (3)$$

Apa fiind un compus greu disociabil, ionii hidroxil se vor combina cu ionii hidroniu pentru a forma apă și în felul acesta concentrația ionilor hidroxil scade și echilibrul (1) se deplasează spre dreapta (solubilizarea precipitatului).

Exemple:



$$Al(OH)_3 + 3\,HCl \longrightarrow Al^{3+} + 3\,Cl^- + 3\,H_2O;$$

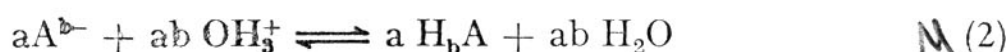


$$Fe(OH)_3 + 3\,HCl \longrightarrow Fe^{3+} + 3\,Cl^- + 3\,H_2O$$

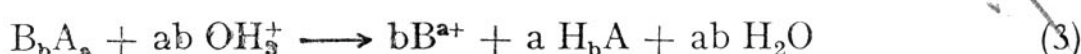
Pentru o sare greu solubilă B_bA_a ce conține anionul A^{b-} provenit de la un acid slab, creșterea concentrației ionilor hidroniu în soluție mărește solubilitatea sării.



$$B_bA_a \rightleftharpoons bB^{a+} + aA^{b-} \qquad (1)$$



$$aA^{b-} + ab\,OH_3^+ \rightleftharpoons a\,H_bA + ab\,H_2O \qquad (2)$$

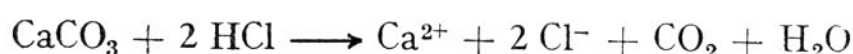


$$B_bA_a + ab\,OH_3^+ \longrightarrow bB^{a+} + a\,H_bA + ab\,H_2O \qquad (3)$$

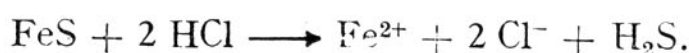
În prezența ionilor hidroniu, anionul sării formează acizi greu disociabili (stabili) și solubili. În felul acesta scade concentrația în ioni A^{b-} din soluție și, conform principiului lui Le Châtelier, echilibrul (1) se va deplasa spre dreapta (solubilizarea precipitatului).

Existența unor acizi tari în soluția unde trebuie să aibă loc precipitarea conduce la dizolvarea precipitatului în parte sau total (nu se formează), în funcție de concentrația acidului tare, de constanta de aciditate a acidului slab (componentul sării) și de produsul de solubilitate al sării greu solubile.

Solubilitatea precipitatelor ce conțin anioni proveniți de la acizi slabi crește odată cu creșterea concentrației în acid tare, cu micșorarea constantelor de aciditate ale acizilor slabi (componenți ai sărurilor) și cu creșterea produsului de solubilitate al sării. *Exemple:*



$$CaCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow Ca^{2+} + 2\,Cl^- + CO_2 + H_2O$$



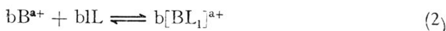
$$FeS + 2\,HCl \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,Cl^- + H_2S.$$

Formarea de complecși stabili, solubili. Solubilitatea precipitatelor poate fi mult influențată de prezența unor agenți de complexare (complexanți, liganzi) ce pot forma cu unul dintre componenții precipitatului complecșii stabili și solubili.

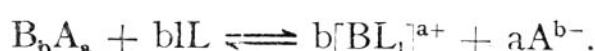
Se consideră precipitatul B_bA_a și agentul de complexare L (moleculă neutră), existent în soluție. Echilibrele ce au loc sînt următoarele:



$$B_bA_a \rightleftharpoons bB^{a+} + aA^{b-} \qquad (1)$$



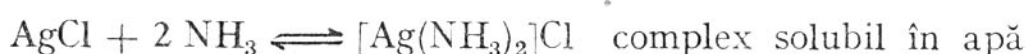
$$bB^{a+} + blL \rightleftharpoons b[BL_l]^{a+} \qquad (2)$$



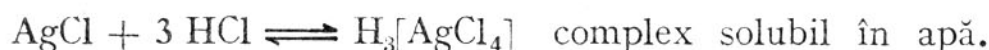
$$B_bA_a + blL \rightleftharpoons b[BL_l]^{a+} + aA^{b-}.$$

Agentul de complexare L formează cu ionul B^{a+} complecși stabili și solubili și astfel echilibrul (1) se deplasează spre dizolvarea precipitatului. Solubilitatea precipitatului în aceste condiții este determinată de concentrația în ligand (cu cît aceasta este mai mare, precipitatul este mai solubil), de stabilitatea complexului format (cu cît constanta de stabilitate a complexului este mai mare, precipitatul este mai solubil) și de produsul de solubilitate al sării (cu cît produsul de solubilitate este mai mare, precipitatul este mai solubil).

Liganzii pot fi: molecule, ioni străini de ionii precipitatului sau ioni comuni cu cei ai precipitatului. De exemplu, clorura de argint se poate dizolva atît în amoniac, cît și în soluții concentrate de acid clorhidric, de clorură de potasiu sau de clorură de sodiu:



$$AgCl + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]Cl \quad \text{complex solubil în apă}$$



$$AgCl + 3\,HCl \rightleftharpoons H_3[AgCl_4] \quad \text{complex solubil în apă.}$$

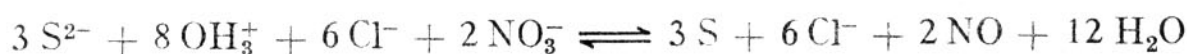
Influența proceselor redox. Activitatea ionilor în soluție poate fi modificată datorită unor procese secundare redox, dirijînd astfel echilibrele de precipitare spre solubilizarea precipitatelor.

Dacă unul sau ambii ioni ai precipitatului sînt antrenați într-o reacție redox, atunci se modifică concentrația acestor ioni și, în consecință, echilibrul de precipitare se deplasează conform principiului lui Le Châtelier.

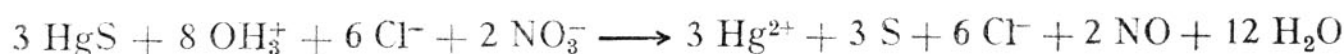
Se poate da ca exemplu creșterea solubilității unei sulfuri prin oxidarea anionului sulfhidrat. Sulfura de mercur este practic insolubilă în apă ($P_s = 10^{-53}$) dar în prezență de apă regală se dizolvă prin oxidarea ionului S^{2-} la $\bar{S}$.



$$HgS \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-}$$



$$3\,S^{2-} + 8\,OH_3^+ + 6\,Cl^- + 2\,NO_3^- \rightleftharpoons 3\,S + 6\,Cl^- + 2\,NO + 12\,H_2O$$



$$3\,HgS + 8\,OH_3^+ + 6\,Cl^- + 2\,NO_3^- \longrightarrow 3\,Hg^{2+} + 3\,S + 6\,Cl^- + 2\,NO + 12\,H_2O$$

Influența dizolvantului asupra solubilității precipitatelor.

Natura dizolvantului are o influență deosebită asupra gradului de solubilizare a unui precipitat. Problema modificării solubilității unei substanțe în funcție de natura dizolvantului este foarte complexă și de aceea se vor reține numai unele reguli de importanță practică. Astfel, compușii ionici sînt mai solubili în solvenți cu caracter polar (apa) și mai greu solubili în solvenți nepolari (solvenți organici), iar precipitatele ionilor cu reactivi organici au o solubilitate mai mare în dizolvanți organici decît în apă.

De exemplu, solubilitatea sulfatului de plumb este mai mică într-un amestec de apă și alcool decît în apă, iar solubilitatea dimetilglioximatului de nichel este mai mare în alcool, în acetonă decît în apă.

Exerciții

1. La 100 cm³ de soluție de clorură de bariu $5 \cdot 10^{-2}$ m s-a adăugat un volum egal de soluție de acid sulfuric 10^{-3} n. Să se răspundă dacă se formează precipitat de sulfat de bariu. $P_{s(BaSO_4)} = 1 \cdot 10^{-10}$.

R. Da

2. În 500 cm³ soluție se dizolvă 2,4050 g de clorură de plumb. Care este produsul de solubilitate al clorurii de plumb?

$$A_{Pb} = 207{,}20;\ A_{Cl} = 35{,}457.$$

R. $2{,}07 \cdot 10^{-5}$

3. Se ia o probă de 0,1079 g dintr-un aliaj ce conține 10% argint. Cîți cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 10^{-2} m sînt necesari pentru precipitarea clorurii de argint dacă s-a adăugat un exces de precipitant de 15%? $A_{Ag} = 107{,}86$; $M_{HCl} = 36{,}457$.

R. 11,50 cm³

4. Ce cantitate de sulfat de calciu ($P_s = 6 \cdot 10^{-5}$) se dizolvă în 100 cm³ de soluție de clorură de calciu 10^{-1} n? $M_{CaSO_4} = 136$.

R. 0,0163 g

5. Concentrația în ioni hidroniu a unei soluții este de 10^{-4} ion-g.l⁻¹. Să se arate care dintre ionii Fe^{3+}, Al^{3+} și Zn^{2+} existenți în soluție vor precipita cantitativ sub formă de hidroxid în aceste condiții.

$$P_{s(Fe(OH)_3)} = 3{,}8 \cdot 10^{-38};\ P_{s(Al(OH)_3)} = 2 \cdot 10^{-33};$$

$$P_{s(Zn(OH)_2)} = 3{,}2 \cdot 10^{-17};\ A_{Fe} = 55{,}85;\ A_{Al} = 27;\ A_{Zn} = 65{,}37.$$

R. $Fe(OH)_3$

6. Să se calculeze concentrația ionilor de potasiu, de argint și a ionilor cian dintr-o soluție 10^{-1} m de K $[Ag(CN)_2]$. Constanta de stabilitate totală a complexului este 10^{21}.

R. 10^{-1} ion-g·l^{-1}; $2,93 \cdot 10^{-8}$ ion-g·l^{-1}; $5,86 \cdot 10^{-8}$ ion-g·l^{-1}

7. La 1 000 cm³ de soluție de $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ 10^{-1}m se adaugă o soluție de hidrogen sulfurat încît concentrația acestuia să fie 10^{-1}m. Se formează precipitat de sulfură de cupru?

$P_{s(CuS)} = 4 \cdot 10^{-38}$; $\beta_{s[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 2 \cdot 10^{13}$; $K_{a(H_2S)} = 1 \cdot 10^{-22}$

R. Se formează

8. Pentru a dizolva 0,5000 g de iodură de plumb este necesar un volum de apă ce corespunde la 830 cm³ de soluție. Să se calculeze produsul de solubilitate al iodurii de plumb. $M_{PbI_2} = 461$.

R. $P_s = 8,99 \cdot 10^{-9}$

9. Cîți cm³ dintr-o soluție ce conține 169,8600 g de azotat de argint la un litru se consumă pentru precipitarea ionilor Cl^- din 20 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric cu un conținut de acid clorhidric gazos de 72,9140 g la un litru de soluție? $M_{AgNO_3} = 169,86$; $M_{HCl} = 36,457$.

R. 40 cm3

10. La o soluție care conține ionii Cl^- și I^-, în concentrații egale, se adaugă treptat o soluție diluată de azotat de argint. Care dintre cele două săruri (clorura de argint și iodura de argint) va precipita prima dată? Pentru ce raport al concentrațiilor, cei doi ioni vor precipita simultan? $P_{s(AgCl)} = 10^{-10}$; $P_{s(AgI)} = 1 \cdot 10^{-16}$.

R. AgI; 10^6

11. Cîți cm³ dintr-o soluție de clorură de sodiu 1 m sînt necesari pentru precipitarea ionilor de plumb dintr-un gram de azotat de plumb, ce conține 12,00% impurități nedeterminabile. S-a folosit un exces de clorură de sodiu de 75,00%. $P_{s(PbCl_2)} = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{Pb(NO_3)_2} = 331,20$; $M_{NaCl} = 58,457$.

R. 9,30 cm³

12. Care dintre sulfurile mercurului (sulfura de mercur (I) sau sulfura de mercur (II)) se formează la barbotarea de hidrogen sulfurat printr-o soluție ce conține ionul de mercur (I)? Ce cantitate de sulfură se obține din 100 cm³ dintr-o soluție de azotat de mercur (I) 10^{-2} m? $P_{s(Hg_2S)} = 1 \cdot 10^{-45}$; $P_{s(HgS)} = 3 \cdot 10^{-53}$; $A_{Hg} = 200,60$; $A_S = 32$; $M_{Hg_2(NO_3)_2} = 525,20$.

R. HgS; 0,4652 g

13. Se amestecă 600 cm³ dintr-o soluție de fosfat trisodic, de concentrație $5 \cdot 10^{-3}$n cu 400 cm³ dintr-o soluție de azotat de argint $1 \cdot 10^{-3}$n. Să se răspundă dacă precipită fosfatul de argint.

$P_{s(Ag_3PO_4)} = 1,3 \cdot 10^{-20}$.

R. Precipită

5.4.2.4. FILTRAREA ȘI SPĂLAREA PRECIPITATELOR

Precipitatul format (faza solidă) poate fi separat de restul soluției (faza lichidă) în diferite moduri: filtrare, decantare, centrifugare etc.

Filtrarea este operația prin care se realizează separarea diferitelor faze cu ajutorul materialelor poroase, denumite filtre.

100 cm³ din acest lichid de spălare, pierderea în masă a precipitatului să nu depășească 0,75%?

$P_{s(PbSO_4)} = 2 \cdot 10^{-8}$; $M_{PbSO_4} = 303$.

R. 4,32 cm³

7. Produsul de solubilitate al bromurii de argint este $3,3 \cdot 10^{-13}$. Cîte grame de bromură de argint se dizolvă la spălarea precipitatului cu 100 cm³ apă distilată? Cîte grame de iodură de argint se dizolvă la spălarea cu același volum de apă distilată, știind că produsul de solubilitate al iodurii de argint este $1 \cdot 10^{-16}$? Să se compare rezultatele. $M_{AgBr} = 187,76$; $M_{AgI} = 234,76$

R. $1,08 \cdot 10^{-5}$; $2,35 \cdot 10^{-7}$

5.4.2.5. USCAREA ȘI CALCINAREA PRECIPITATELOR

Precipitatele, după ce sînt filtrate, se supun unor tratamente termice (uscare și calcinare sau numai uscare) în vederea obținerii unor substanțe stabile, cu o compoziție chimică bine definită.

Prin uscarea și calcinarea precipitatelor se realizează îndepărtarea, prin volatilizare, a urmelor de solvenți sau alți produși volatili, precum și transformări chimice cu eliminarea unor componenți (apă, amoniac etc.) pentru a se obține o formă stabilă a precipitatului. Temperaturile de uscare și de calcinare se aleg în așa fel, încît reziduul să posede o compoziție chimică fixă, cu masă constantă. Alegerea domeniului de temperatură la care se fac uscările și calcinările precipitatelor presupune trasarea în prealabil a unor curbe termice, din care se pot stabili limitele de temperatură între care masa precipitatului rămîne constantă.

Operația de uscare se poate efectua la temperaturi care variază între temperatura de 20°C și 400°C. Pentru uscare se utilizează diferite tehnici: la temperatura obișnuită de lucru, în curent de aer uscat sau în vid; uscare la etuvă între 30—200°C; uscare la temperaturi cuprinse între 200—400°C în blocuri metalice etc. Timpul de uscare depinde de natura precipitatului și de cantitatea de precipitat.

Calcinarea se efectuează la temperaturi mai ridicate (400—1200°C) și implică, în unele cazuri, transformări chimice ale precipitatului. Luînd în considerare anumite proprietăți ale precipitatelor, calcinarea se poate realiza în diverse moduri: calcinarea în creuzete de porțelan pe flacără sau în cuptor electric; calcinarea în creuzete filtrante utilizînd manșoane speciale de protecție; calcinare în curent de gaz inert (azot, dioxid de carbon) sau în gaz reducător (hidrogen) etc.

În funcție de natura precipitatelor, temperatura și durata calcinării diferă.

Exerciții

1. Care este procentul în apă de umectare dintr-un precipitat dacă precipitatul umed cîntărește 0,1052 g, iar după uscare la 110°C cîntărește 0,0578 g.

R. 45,05%

2. O probă de silicat de 0,5000 g, prin uscare la 110°C, conduce la 0,4980 g substanță uscată. Să se calculeze conținutul procentual de apă.

R. 0,40%

3. Se cîntăresc 0,5274 g fosfat de magneziu și de amoniu cristalizat cu șase molecule de apă, care se calcinează la 1000°C, obținîndu-se 0,2393 g pirofosfat de magneziu ($Mg_2P_2O_7$). Ce cantitate de vapori de apă și ce cantitate de amoniac s-au degajat?
$A_{Mg} = 24,32$; $A_P = 31$; $A_N = 14$.

R. 0,2515 g; 0,0366 g

4. O probă dintr-un precipitat umed de hidroxid de fer (III) cîntărește 0,2813 g. După uscare la 110°C cîntărește 0,2650 g, iar după calcinare la 800°C rămîn 0,1980 g oxid de fer (Fe_2O_3). Să se exprime conținutul procentual în: apă de umectare și în apă de constituție. $M_{Fe(OH)_3} = 106,85$; $M_{Fe_2O_3} = 159,70$

R. 5,79%; 23,82%

5. Ce cantitate de precipitat uscat corespunde la 0,5307 g precipitat umed, dacă conținutul în apă higroscopică este de 20,65%?

R. 0,1096 g

6. Se cîntăresc 0,2167 g clorură de bariu cristalizată, din care după uscări repetate la 250—300°C rămîn 0,1848 g. Cîte molecule de apă de cristalizare conține clorura de bariu? $A_{Ba} = 137,34$; $A_{Cl} = 35,457$

R. 2

7. Procentele în apă de umectare, apă de cristalizare și apă de constituție pentru o anumită substanță sînt următoarele: 2,00%, 6,50% și 20,00%. Ce cantitate de apă se pierde la: 110°C, la 250°C, la 900°C, dacă proba inițială este de 0,4065 g (în toate cele trei cazuri)?

R. 0,0081 g; 0,0346 g; 0,1159 g

8. O probă de cărbune conține 2,95% umiditate și 6,24% cenușă. Să se raporteze conținutul procentual de cenușă la un cărbune cu umiditate 2,08%.

R. 4,40%

5.4.2.6 CÎNTĂRIREA. BALANȚA ANALITICĂ

În analiza gravimetrică operația de cîntărire se efectuează în diferite scopuri: pentru a determina masa probei luată în analiză, pentru a afla masa de substanță obținută în urma precipitării etc.

Cîntărirea în determinările cantitative trebuie să fie cît se poate de exactă și de precisă. În acest scop sînt folosite balanțele analitice. În figura 23 este prezentată schema unei balanțe analitice. Balanța analitică obișnuită (de tip Sartorius) este alcătuită dintr-o pîrghie cu brațe egale (*1*), sprijinită prin intermediul unui cuțit (prismă) de oțel sau de agat pe o coloană verticală (*2*). La capetele pîrghiei sînt sprijinite cu ajutorul a altor două cuțite (prisme) două furci de care sînt suspendate cele două platane (*3*). Acestea sînt cuțitele marginale (terminale). Muchiile de sprijin, atît ale cuțitului din centru cît și ale celor două marginale trebuie să fie paralele și situate în același plan. La mijlocul pîrghiei se află un ac indicator (*4*) care se mișcă o dată cu pîrghia, prin fața unei scale gradate (*5*) fixate pe coloana centrală. Balanța este pre-

văzută cu un dispozitiv de oprire (aretare) (*6*) prin care pîrghia balanței poate fi ridicată de pe cuțite, pentru a nu se uza în timpul cînd nu se lucrează. Mecanismul de oprire se pune în funcțiune cu butonul (*7*) sau cu ajutorul unei bascule. Acest buton este situat sub placa de suport a balanței (*8*), sau lateral. Imaginea scalei este mărită prin intermediul unui sistem optic și proiectată pe un ecran de sticlă mată (*9*). Rotirea butonului (*10*) servește la coborîrea maselor etalonate (în formă de inele) (*11*) pe o bară suport (*12*).

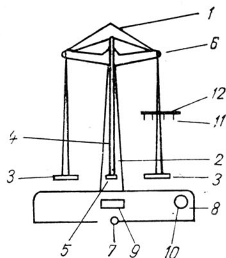


Fig. 23. Schema unei balanțe analitice.

Balanța este închisă într-o cutie cu pereți de sticlă, pentru a fi ferită de praf.

Cîntărirea se efectuează cu ajutorul unei serii de mase etalonate (greutăți) care pot fi atașate direct la balanță sau sînt păstrate într-o cutie specială. Una din seriile de mase etalonate, des întîlnită este compusă din următoarele mase din alamă nichelată: 100—50—20—10—10—5—2—2—1 g. Masele etalonate sub un gram sînt de: 500—200—100—50—20—10—10—10 mg.

Pentru masele de ordinul miligramelor și zecimilor de miligram se folosesc indicațiile acului de pe scala gradată.

Cîntăririle care nu necesită o exactitate prea mare se fac cu balanțe tehnice.

Balanțele analitice se caracterizează prin sensibilitate, precizie și exactitate.

Sensibilitatea se exprimă prin numărul de diviziuni de pe scală cu care se deplasează acul indicator la adăugarea pe unul dintre platane a unei sarcini de un miligram, sau prin numărul de miligrame ce corespund unei diviziuni de pe scala gradată. După valoarea sensibilității, balanțele analitice pot fi:

— macrobalanțe cu sensibilitate de 10 diviziuni/mg;
— semimicrobalanțe cu sensibilitate de 100 diviziuni/mg;
— microbalanțe cu sensibilitate de 1000 diviziuni/mg;
— ultramicrobalanțe cu sensibilitate de 10 000—100 000 diviziuni/mg.

Precizia balanței analitice reprezintă măsura gradului reproductibilității rezultatelor obținute la cîntăriri succesive ale aceluiași obiect. Cu cît rezultatele cîntăririlor repetate ale unui obiect diferă mai puțin între ele, cu atît precizia balanței este mai mare.

Exactitatea balanței se caracterizează prin diferența dintre valoarea masei cîntărite a unui obiect și valoarea ei adevărată.

Balanțele analitice moderne sînt simple, ușor de manevrat și permit o cîntărire rapidă. Există balanțe analitice și cu un singur platan, la care masele etalonate sînt încorporate la balanță și manevrate din exterior prin intermediul unui mecanism, eliminîndu-se complet cutia cu mase etalonate.

Cîntărirea la balanța analitică. Se conectează balanța la sursa de curent și apoi cu ajutorul butonului din fața balanței se coboară foarte încet dispozitivul de oprire pentru a așeza pîrghia pe cuțite.

Pentru determinarea poziției acului indicator se folosește scala gradată, care are de o parte și de alta a punctului 0 cîte zece diviziuni; cele din dreapta sînt considerate pozitive, iar cele din stînga negative. Cu ajutorul sistemului optic, imaginea scalei apare pe un ecran care se află în fața balanței; la mișcarea acului, imaginea scalei se deplasează pe ecran. La balanțele cu amortizor, acul oscilează puțin și apoi se oprește. La balanța neîncărcată, punctul 0 al scalei trebuie să coincidă cu linia indicatoare de pe ecran; dacă nu coincid, se reglează scala cu ajutorul unui șurub așezat în fața balanței.

Obiectul ce urmează să fie cîntărit se așază pe platanul din stînga al balanței, după ce în prealabil a fost lăsat un timp (30 minute) la temperatura camerei, iar pe platanul din dreapta se pun masele etalonate de ordinul gramelor. Decigramele și centigramele se lasă să cadă pe o tijă, utilizînd, în acest scop, dispozitivul din dreapta-jos, manevrat prin intermediul a două tambure. Miligramele și zecimile de miligram se citesc pe scala gradată proiectată pe ecran. Diviziunile mari de pe scală corespund miligramelor întregi și sînt marcate cu cifre de la 1 la 10, cu semnul plus sau minus (+ sau —). Semnul (+) arată că valoarea citirii trebuie adăugată la suma maselor etalonate de pe balanță. Dacă linia indicatoare se află în partea negativă a scalei, atunci numărul miligramelor și zecimilor de miligram citite pe scală se scad din suma maselor etalonate. De exemplu, dacă totalul maselor etalonate așezate pe balanță este 12,64 g și citirea pe ecran este de 3,7 mg, atunci cînd citirea este pozitivă, masa obiectului cîntărit va fi:

$$12{,}6400 + 0{,}0037 = 12{,}6437 \text{ g};$$

iar cînd citirea este negativă:

$$12{,}6400 - 0{,}0037 = 12{,}6363 \text{ g}.$$

După terminarea cîntăririi se ridică obiectul și masele etalonate, balanța fiind aretată, apoi se controlează punctul de zero.

Reguli pentru folosirea corectă a balanței analitice. Masele etalonate se manipulează numai cu penseta ce se găsește în cutie, nu se ating cu mîna. Substanțele nu se pun direct pe platan, ci pe sticle de ceas, pahare mici sau în fiole de cîntărire curate și uscate. Se lucrează numai prin ușile laterale ale balanței, pentru a nu introduce umezeala respirației. În timpul cîntăririi, ușile balanței trebuie să fie închise; nu este permis să se deschidă ușile cînd balanța este în mișcare. Pornirea și oprirea balanței trebuie să se facă treptat, cu mișcări lente. Nu se iau și nici nu se pun obiecte (substanțe, mase etalonate) decît pe balanța oprită. Cînd nu se lucrează, balanța trebuie să fie oprită, pentru a nu se toci ascuțișul cuțitelor.

Înainte de a se cîntări, se controlează punctul zero al balanței, apoi se pornește balanța din buton, dîndu-i-se un mic impuls, astfel încît să oscileze

pînă la diviziunile 2—3 de ambele părți ale scalei. Balanța este în echilibru cînd numărul de diviziuni este același în ambele părți ale punctului zero. Platanele nu trebuie să se legene.

La citiri trebuie să se evite erorile de paralaxă, acul indicator să fie privit normal (perpendicular) pe scală, nu dintr-o parte.

Exerciții

1. Masa unui obiect așezat pe platanul din stînga al balanței este egală cu 13,1087 g, iar cînd obiectul este așezat pe platanul din dreapta, masa sa este 13,1079 g. Care este masa reală a obiectului?

R. 13,1083 g

2. Lungimea brațului stîng al pîrghiei unei balanțe este de 45 mm. Care este lungimea maximă a brațului drept dacă, la cîntărirea unui obiect cu masa de 8,5218 g, eroarea absolută la cîntărire, datorită inegalității brațelor, nu depășește $6 \cdot 10^{-4}$g?

R. 45,0032 mm

3. Care este sensibilitatea unei balanțe analitice, dacă la cîntărirea a 0,0625 g, făcîndu-se o eroare absolută de o diviziune, eroarea relativă procentuală este de 0,16%?

R. 10^{-4} g/diviziune

4. Ce eroare relativă procentuală se admite la cîntărirea a 0,2059 g, cu o balanță la care valoarea unei diviziuni de pe scala gradată este de $5 \cdot 10^{-5}$g, iar punctul de echilibru se determină cu o exactitate de 1/2 diviziune?

R. 0,01 %

5. Punctul de echilibru al balanței analitice se determină cu precizia de o diviziune, iar sensibilitatea balanței este de 10^{-4}g/diviziune. Să se determine eroarea relativă procentuală la cîntărirea a: 1; $5 \cdot 10^{-1}$; $5 \cdot 10^{-2}$ g.

R. 10^{-2}%; $2 \cdot 10^{-2}$%; $2 \cdot 10^{-1}$%

6. Ce cantitate de sîrmă ce conține 95,00 % fer trebuie să se ia în analiză, dacă ferul se determină gravimetric, cîntărindu-se oxidul de fer (Fe_2O_3) la o balanță analitică cu sensibilitatea 10^{-5}g/diviziune, știind că eroarea relativă procentuală admisă la cîntărire este 0,20 %, iar precizia la cîntărire de o diviziune? $A_{Fe} = 55,85$; $A_O = 16$.

R. $3,68 \cdot 10^{-3}$ g sîrmă (cantitate minimă)

5.4.2.7. CALCULAREA REZULTATELOR ÎN ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Analiza gravimetrică se finalizează prin calcularea cantității de component analizat, în vederea determinării conținutului procentual în componenți al materialului analizat.

Se cunosc două posibilități de calcul: metoda directă și metoda indirectă.

Metoda directă. Substanțele solide obținute în analiza gravimetrică au o compoziție cunoscută, ceea ce permite să se determine masa componentului analizat, cunoscînd cantitatea de substanță solidă (forma cîntărită) și relația de masă existentă între componentul analizat și substanța cîntărită.

Pentru calcularea rezultatului se consideră proporţia:

$$\frac{M_d}{M_c} = \frac{x}{a} \quad \text{sau:} \quad x = a\frac{M_d}{M_c}$$

unde:

M_d este masa moleculară (sau atomică) a componentului ce se determină;

M_c — masa moleculară a substanţei solide cîntărite;

a — masa substanţei solide cîntărite;

x — masa de component ce se determină.

x, masa de component ce se determină, este egală cu produsul a doi factori, dintre care a (masa precipitatului) este o cantitate variabilă ce depinde de masa probei, iar raportul M_d/M_c este independent de masa probei, avînd o valoare constantă şi se numeşte factor de transformare sau factor gravimetric (f).

$$x = a \cdot f$$

Factorul f rămîne constant în situaţia în care şi forma cîntărită şi forma determinată rămîn aceleaşi.

Factorii de transformare pentru diferite determinări gravimetrice sînt calculaţi şi tabelaţi.

Rezultatele analitice se exprimă de obicei în procente. Procentul $p\%$ este calculat după relaţia:

$$p\% = \frac{a \cdot f \cdot 100}{A}$$

unde A este masa probei luată în analiză.

La analiza metalelor preţioase sau a apelor minerale, deoarece procentul în componenţi este mic, rezultatele sînt exprimate în părţi la mie ($^0/_{00}$) sau în părţi per milion (p.p.m.).

Metoda indirectă. Pentru determinarea componenţilor dintr-un amestec fără o separare prealabilă, calcularea rezultatelor se reduce la alcătuirea şi rezolvarea unui sistem de ecuaţii. Metoda indirectă de analiză conduce la rezultate mai puţin exacte decît metoda directă. Erorile neînsemnate făcute la cîntărire cît şi aproximările unor coeficienţi ai necunoscutelor se răsfrîng asupra rezultatelor.

Exerciţii

1. Să se calculeze factorii gravimetrici la determinarea argintului sub formă de clorură de argint şi sub formă de tiocianat de argint. $A_{Ag} = 107{,}86$; $M_{AgCl} = 143{,}32$; $M_{AgSCN} = 165{,}93$.

R. 0,7526; 0,6500

2. Factorul gravimetric la determinarea nichelului sub formă de oxid este 0,7858, iar la determinarea nichelului ca nichel-dimetilglioximat este 0,2032. Să se calculeze eroarea procentuală la cîntărirea precipitatului corespunzător la 0,1000 g nichel în ambele cazuri. Balanţa analitică permite o precizie la cîntărire de $\pm$ 0,2 mg.

R. $1{,}57 \cdot 10^{-1}\%$; $4{,}06 \cdot 10^{-2}\%$

3. Se determină gravimetric aluminiul din 0,6600 grame aliaj (aluminiu-magneziu). Se precipită cu amestec tampon (amoniac-clorură de amoniu) numai aluminiul ca hidroxid și se calcinează la oxid de aluminiu. Cantitatea de oxid de aluminiu obținută este egală cu de două ori factorul de transformare (din oxid de aluminiu în aluminiu). Care este conținutul procentual al aliajului? $A_{Al} = 27$; $A_O = 16$.

R. 84,92% Al; 15,08% Mg

4. O probă conține numai carbonat de calciu și carbonat de magneziu. Se calcinează proba și se obține un amestec de oxid de calciu și oxid de magneziu. Proba calcinată cîntărește jumătate din proba inițială. Să se calculeze procentele în carbonat de calciu și în carbonat de magneziu din probă.

R. 73,35% $MgCO_3$; 26,65% $CaCO_3$

5. Dintr-un amestec ce conține 30% clorură de potasiu și 70% clorură de sodiu s-au obținut prin precipitare cu azotat de argint 0,0560 g clorură de argint. Care este mărimea probei? $A_K = 39$; $A_{Cl} = 35,457$; $A_{Na} = 23$; $A_{Ag} = 107,86$

R. 0,0244 g

6. La analiza unui silicat de magneziu s-a găsit un procent de 57,14% MgO. Dacă se admite că în acest silicat conținutul de MgO și de SiO_2 însumează 100, să se stabilească formula moleculară a silicatului.

R. $(MgO)_2SiO_2$

7. Pentru analiza gravimetrică a unui amestec ce conține numai carbonat de bariu și carbonat de calciu s-au cîntărit 0,6374 g amestec. Ionii de bariu și de calciu, după aducerea în soluție a probei, au fost precipitați cu o soluție diluată de acid sulfuric. Precipitatul calcinat, de sulfat de bariu și de sulfat de calciu, a cîntărit 0,7629 g. Să se stabilească compoziția procentuală a amestecului.

R. 92,01% $BaCO_3$; 7,99% $CaCO_3$

8. La analiza unui minereu de crom s-a luat o cantitate de minereu, egală numeric (în grame) cu jumătate din factorul de transformare. După aducerea în soluție, a fost precipitat cromul ca $Cr(OH)_3$, care s-a calcinat la Cr_2O_3, obținîndu-se 0,1683 g oxid de crom. Care este conținutul procentual în crom din proba analizată?
$A_{Cr} = 51,99$; $A_O = 16$

R. 33,67%

9. Ce cantitate de aliaj fer-nichel s-a luat în analiză, dacă, la determinarea gravimetrică a nichelului cu dimetilglioximă, cantitatea de nichel-dimetilglioximat reprezintă 0,10 din factorul gravimetric, iar procentul de nichel din aliaj este egal cu 1/4 din mărimea probei? $A_{Ni} = 58,70$

R. 1,3115 g

10. Se determină gravimetric ionii de clorură prin precipitarea lor sub formă de clorură de argint. Care este mărimea probei, dacă procentul în ioni Cl^- se obține prin înmulțirea cu zece a cantității de clorură de argint? $A_{Cl} = 35,457$; $A_{Ag} = 107,86$

R. 2,4740 g

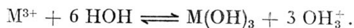
11. O probă de 0,2000 g formată dintr-un amestec de sulfat de magneziu anhidru și sulfat de sodiu anhidru a fost precipitată cu clorură de bariu, obținîndu-se 0,3500 g de sulfat de bariu. Să se calculeze conținutul procentual în sulfat de magneziu și în sulfat de sodiu al probei. $A_{Mg} = 24,32$; $A_{Na} = 23$; $A_S = 32$; $A_{Ba} = 137,34$

R. 35,70% $MgSO_4$; 64,30% Na_2SO_4

5.4.3. LUCRĂRI DE LABORATOR

5.4.3.1. DETERMINAREA IONULUI DE Fe (III) PRIN PRECIPITARE CA HIDROXID ȘI CALCINARE LA OXID

Sărurile ionilor metalici (ce au caracter amfoter), cum sînt sărurile de: Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+} hidrolizează ușor și precipită hidroxizii respectivi. De exemplu:



$$M^{3+} + 6\,HOH \rightleftharpoons M(OH)_3 + 3\,OH_3^+.$$

Pentru deplasarea cantitativă a echilibrului de mai sus spre formarea hidroxidului este necesar să se neutralizeze acțiunea ionilor hidroniu. În acest scop se utilizează săruri cu hidroliză alcalină (carbonat de sodiu, azotit de sodiu, tiosulfat de sodiu, cianură de potasiu, acetat de sodiu, sulfură de amoniu etc.) sau amestecuri tampon (amoniac — clorură de amoniu).

Pentru determinări, este preferată metoda precipitării hidroxizilor cu amoniac în prezență de clorură de amoniu.

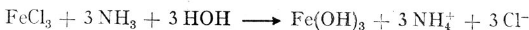
Ionul de Fe (III) se poate determina gravimetric prin precipitarea sa ca hidroxid de fer (III), care prin calcinare trece în oxid de fer (III).

Proba poate să fie: o sare de fer (III), o sare de fer (II), fer metalic, un aliaj de fer, un minereu de fer etc. Sărurile de fer (III) se dizolvă de obicei în apă acidulată cu acid clorhidric. În cazul sărurilor de fer (II), după dizolvare se face oxidarea ionului Fe^{2+} la Fe^{3+} prin adăugare la soluția ce se analizează a circa unui cm^3 de acid azotic concentrat sau apă oxigenată și prin încălzire la fierbere 5 minute.

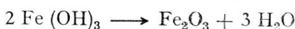
Ferul metalic se dizolvă în acid azotic concentrat la cald.

Aliajele și minereurile de fer sînt aduse în soluție prin dizolvare sau dezagregare.

Agentul de precipitare cel mai utilizat este o soluție de amoniac 5—10%. Deoarece precipitatul de hidroxid de fer (III) prezintă o structură coloidală, se adaugă în soluție un electrolit coagulant (clorură de amoniu sau azotat de amoniu). Dacă soluția în urma dizolvării este acidă, nu mai este nevoie să se adauge electrolit coagulant; acesta rezultă din neutralizarea acidului cu reactivul (soluție de amoniac). Reacțiile care au loc sînt următoarele:



$$FeCl_3 + 3\,NH_3 + 3\,HOH \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3\,NH_4^+ + 3\,Cl^-$$



$$2\,Fe\,(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3\,H_2O$$

Produsul de solubilitate: $[Fe^{3+} \rightleftharpoons HO^-]^3$ are valoarea $3,8 \cdot 10^{-38}$.

Modul de lucru. Soluția ce conține ionul de Fe (III) se diluează cu apă distilată la 100—150 cm³, spălînd în același timp peretele paharului. Se adaugă în jur de 5 g clorură de amoniu. Se încălzește paharul cu soluția pînă la aproximativ 80—90°C (aproape de fierbere), după care se îndepărtează flacăra. Se adaugă soluție de amoniac pînă la miros slab dar persistent și se agită. Se formează un precipitat roșu-brun de hidroxid de fer (III). După aglomerarea precipitatului se filtrează imediat; soluția cu precipitat trebuie să fie permanent fierbinte pentru a-i micșora viscozitatea, realizînd astfel o filtrare rapidă. Filtrarea se face pe hîrtie de filtru cu porozitate medie sau mare. Precipitatul se spală cu apă distilată fierbinte sau cu o soluție fierbinte de azotat de amoniu (1—2 %). Se continuă spălarea pînă la îndepărtarea completă a ionilor Cl^- (ultima probă luată din filtrat nu mai precipită cu azotat de argint).

După trecerea precipitatului pe filtru se spală bine paharul cu apă caldă. Urmele de precipitat aderat se iau cu bucățele de hîrtie de filtru (cu ajutorul unei baghete) și se pun în filtrul mare. Pachetul cu precipitat se trece într-un creuzet cu masă constantă. Se încălzește la început la o flacără mică și apoi mai puternică pînă ce se aprinde hîrtia de filtru. Atît timp cît arde hîrtia de filtru, flacăra se îndepărtează de sub creuzet.

Se procedează apoi la îndepărtarea cărbunelui de pe peretele creuzetului (cu grijă, încît flacăra să nu fie în fața creuzetului). Se calcinează la 800°C în conul oxidant al flăcării sau într-un cuptor electric circa o oră, după care creuzetul cu substanță se răcește în exsicator, timp de 30 minute, după care se cîntărește. Se repetă operațiile de calcinare, răcire și cîntărire pînă ce masa creuzetului rămîne constantă.

Calcularea cantității de fer:

a grame Fe_2O_3 = masa creuzetului cu substanță, minus masa creuzetului gol.

159,70 g = 1 mol Fe_2O_3 .... 2 ioni-gram $Fe^{3+} = 2 \cdot 55,85$ g
a grame Fe_2O_3 .... x grame Fe^{3+}

$$x = a \cdot \frac{2 \cdot 55,85}{159,70} = a \cdot f$$

unde $f = 0,6994$.

Observații. Se pot face erori în plus atunci cînd:

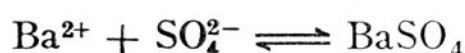
— la spălare, precipitatul nu este acoperit permanent cu apă de spălare, din care cauză se produc crăpături în masa precipitatului, prin care se scurge lichidul de spălare, în felul acesta nu sînt îndepărtate impuritățile din precipitat.

Se pot face erori în minus atunci cînd:

— ionii de clor nu sînt îndepărtați total (spălare incompletă) și astfel o parte din precipitat trece în clorură de fer (III), ce se volatilizează prin calcinare.

5.4.3.2. DETERMINAREA CATIONULUI Ba^{2+} PRIN PRECIPITARE CA SULFAT DE BARIU

Cationul Ba^{2+} formează cu anionul SO_4^{2-} un precipitat greu solubil, ce permite determinarea gravimetrică atît a bariului, cît și a anionului sulfat. Reacția de precipitare este următoarea:



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4$$

Produsul de solubilitate este: $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10}$

Modul de lucru. Proba de analizat se diluează la aproximativ 100 cm^3 și se acidulează prin adăugarea unui cm^3 de acid clorhidric concentrat. Se încălzește pînă aproape de fierbere (pe flacără mică). Se adaugă apoi, foarte încet, reactivul (soluție diluată de acid sulfuric sau de sulfați alcalini), picătură cu picătură, cu pipeta. Soluția de reactiv se încălzește în prealabil. Se continuă operația de precipitare pînă ce nu se mai formează (după depunerea precipitatului) precipitat la un nou adaos de soluție reactiv. Se lasă paharul pe sită (încălzindu-se ușor) sau pe baie de apă pînă ce tot precipitatul de sulfat de bariu s-a depus. Se mai lasă pentru maturare la rece încă 2—4 ore.

Precipitatul de sulfat de bariu este alb și are structură cristalină.

Filtrarea se face, fie pe o hîrtie de filtru cu porii foarte mici, fie pe un creuzet filtrant cu porozitate mică.

Spălarea se face la început cu o soluție foarte diluată de acid sulfuric (5 cm^3 soluție acid sulfuric $1 \cdot 10^{-1}$ n la 500 cm^3 apă distilată) și apoi cu apă distilată caldă. Se spală de 3—4 ori cu lichid de spălare (cîte 20—25 cm^3), lăsîndu-se de fiecare dată să se decanteze precipitatul, după care se scurge soluția de deasupra precipitatului cît mai complet posibil. Se trece apoi precipitatul pe filtru, continuîndu-se spălarea cu apă distilată caldă. În cazul în care filtrarea s-a făcut pe hîrtie de filtru, aceasta se împăturește și se introduce într-un creuzet de porțelan cu masă constantă. Se usucă creuzetul cu precipitat la flacără mică, se arde hîrtia de filtru, se îndepărtează cărbunele și apoi se calcinează la 700—800°C (pe flacără sau în cuptor electric) timp de o oră.

Creuzetul se așază în exsicator unde se lasă 30 minute pentru răcire și se cîntărește. Se repetă operația de calcinare, de răcire și de cîntărire a creuzetului pînă ce masa lui rămîne constantă.

În cazul în care, pentru filtrare, s-a folosit un creuzet cu masă filtrantă, se face numai uscare la etuvă la 110°C.

Calcularea cantității de bariu:

a grame $BaSO_4$ = masa creuzetului cu substanță, minus masa creuzetului gol.

233,34 g = 1 mol $BaSO_4$ .... 1 ion-g Ba^{2+} = 137,34 g

a g $BaSO_4$ .... x g Ba^{2+}

$$x = a \cdot \frac{137,34}{233,34} = a \cdot f, \text{ unde } f = 0,5885$$

Observații. Se face precipitarea la cald și în mediu slab acid pentru a evita suprasaturarea. În felul acesta este favorizată formarea unui precipitat cristalin. Ridicarea temperaturii asigură, de asemenea, ionizarea reactanților.

Prezența acidului azotic dăunează, prin dizolvarea parțială a precipitatului.

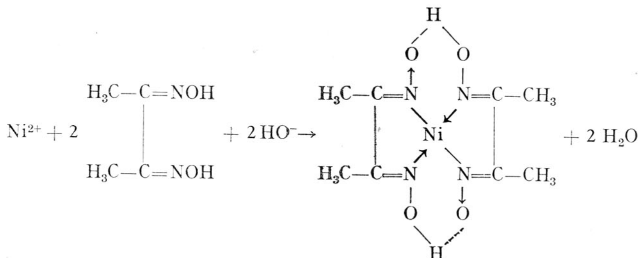
5.4.3.3. DETERMINAREA NICHELULUI SUB FORMĂ DE DIMETILGLIOXIMAT DE NICHEL

Analiza gravimetrică utilizează și săruri complexe, greu solubile, ce se formează în reacțiile dintre diverși cationi cu reactivi anorganici sau organici.

Datorită proprietăților caracteristice pe care le posedă reactivii organici, aceștia au căpătat o largă răspîndire în analiza chimică calitativă și cantitativă. Utilizarea lor în determinări gravimetrice aduce o serie de avantaje analizei:

— compușii formați, în general, sînt greu solubili în apă;
— precipitatele obținute se filtrează și se spală ușor;
— precipitanții organici au mase moleculare mari și prin urmare procentul în component ce se determină din precipitat este mic și deci rezultatul analizei este mai exact.

Ca exemple de determinare gravimetrică a unui cation cu un reactiv organic s-a ales dozarea nichelului cu dimetilglioximă. Precipitarea se face cu o soluție alcoolică de reactiv în mediu amoniacal, cînd are loc reacția:



Modul de lucru. Soluția (circa 150 cm^3) neutră sau slab acidă se aduce la fierbere, după care se dă flacăra la o parte. Se adaugă, în exces, soluție alcoolică 1% de dimetilglioximă. Excesul de reactiv trebuie să fie de aproximativ cinci ori mai mare decît cantitatea teoretică necesară. Se adaugă, apoi, picătură cu picătură, soluție diluată de amoniac pînă la miros slab dar persistent. Se separă un precipitat roșu de nichel-dimetilglioximat sub formă de ace fine strălucitoare roșii.

Se filtrează imediat soluția, încă fierbinte, pe un creuzet cu masă filtrantă. Se spală cu apă fierbinte și se usucă la etuvă, la 120°C. După răcirea în exsicator a creuzetului timp de 30 minute se cîntărește. Se repetă operațiile de uscare, răcire și cîntărire pînă ce creuzetul își păstrează masa constantă.

Calcularea cantității de nichel:

a grame dimetilglioximat de nichel = masa creuzetului cu substanță, minus masa creuzetului gol.

$$288{,}93\ g = 1\ mol\ Ni(C_4H_7O_2N_2)_2 \ldots\ldots\ldots\ldots 1\ ion\text{-}g\ Ni^{2+} = 58{,}71\ g$$

$$a\ g\ Ni(C_4H_7O_2N_2)_2 \ldots\ldots\ x\ g\ Ni^{2+}$$

$$x = a \cdot \frac{58{,}71}{288{,}93} = a \cdot f, \quad \text{unde } f = 0{,}2032$$

Observații. Metoda permite separarea nichelului de toți ionii metalici din grupa sulfurii de amoniu. În prezența cationului Zn^{2+}, se execută precipitarea în prezență de săruri de amoniu, pentru a împiedica precipitarea acestui ion sub formă de hidroxid. În prezența cationilor trivalenți de fer, de aluminiu, de crom (care ar putea să precipite sub formă de hidroxizi), precipitarea nichelului se face în prezență de acid tartric, care maschează acești cationi, trecîndu-i în complecși stabili.

5.5. *p*H

Caracterul acid, neutru sau bazic al unei soluții depinde de concentrația ionilor de hidroniu, respectiv de concentrația ionilor hidroxil (oxidril).

Produsul concentrațiilor ionilor hidroniu și a ionilor oxidril, în apă, la temperatura de 22°C are valoarea 10^{-14} (produsul ionic al apei).

$$K_{H_2O} = [O_3H^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14}$$

Un acid tare de tipul HA este practic complet ionizat în soluție apoasă, concentrația ionilor hidroniu într-o soluție care conține un mol acid la un litru de soluție este egală cu 1 ion-g $\cdot l^{-1}$. Din produsul ionic al apei rezultă că, pentru această soluție, concentrația ionilor oxidril este 10^{-14} ion-g $\cdot l^{-1}$. Într-o soluție 1 m a unei baze tari BOH, concentrația ionilor oxidril este egală cu 1 ion-g $\cdot l^{-1}$, iar a ionilor hidroniu este 10^{-14} ion-g $\cdot l^{-1}$.

Se observă că tăria acizilor sau a bazelor, respectiv gradul lor de ionizare, se poate exprima prin concentrația ionilor $[OH_3^+]$ sau a ionilor $[HO^-]$ prezenți în soluție.

Pentru a simplifica notarea concentrației ionilor hidroniu, cît și a ionilor oxidril, Sörensen a propus să se exprime caracterul acido-bazic al soluțiilor prin cologaritmul (logaritmul negativ) zecimal al concentrațiilor acestor ioni.

Astfel, se numește *exponent al ionilor hidroniu sau p*H, logaritmul zecimal negativ al concentrației ionilor hidroniu, iar *exponent al ionilor oxidril sau p*OH, logaritmul zecimal negativ al concentrației ionilor oxidril. Acest mod de exprimare a fost extins și la alți ioni.

Logaritmînd relația produsului ionic al apei, rezultă:

$$pH + pOH = 14$$

La orice valoare a pH-ului va corespunde o anumită valoare a pOH-ului, astfel ca să satisfacă relația de mai înainte.

$$pH = 14 - pOH \text{ și } pOH = 14 - pH$$

În practică, caracterul acid, neutru sau bazic al soluțiilor este indicat prin valoarea pH-ului.

În apă și în toate soluțiile apoase neutre, $pH = pOH = 7$.

Soluția are caracter acid cînd valoarea pH-ului este mai mică decît 7 și are caracter bazic, atunci cînd valoarea pH-ului este mai mare ca 7.

Pentru transformarea valorilor pH în concentrații, și invers, se aplică regulile calculului cu logaritmi.

Formula generală de trecere de la $[OH_3^+]$ la pH:

$$[OH_3^+] = n \cdot 10^{-m}, \text{ iar } pH = m - \log n$$

De exemplu, $[OH_3^+] = 5 \cdot 10^{-3}$, iar $pH = 3 - \log 5 = 2{,}30$

Formula generală de trecere de la pH la $[OH_3^+]$:

$$pH = n, m, \text{ iar } [OH_3^+] = 10^{(1-0,m)} \cdot 10^{-(n+1)}$$

De exemplu, $pH = 4{,}70$, iar $[OH_3^+] = 10^{-0{,}30} \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-5}$

Exerciții

1. Care este pH-ul unei soluții de acid clorhidric 10^{-1}n? Dar al unei soluții de hidroxid de sodiu 10^{-1} n?

R. 1,00; 13,00

2. Ce pH are o soluție obținută prin dizolvarea a 9,8000 g acid sulfuric în 500 cm^3 soluție?

R. 0,40

3. Care este pH-ul unei soluții de hidroxid de potasiu 2,50% cu $\rho = 1{,}02$ g/cm^3?

R. 13,66

4. Care este concentrația molară a unei soluții de acid sulfuric cu $pH = 2{,}70$?

R. 10^{-3}

5. Cîte grame de hidroxid de sodiu trebuie să se dizolve în 200 cm^3 soluție, încît pH-ul să fie 11,00?

R. 0,0080 g

6. La 500 cm^3 soluție acid clorhidric $2 \cdot 10^{-3}$ m se adaugă 100 cm^3 soluție de hidroxid de sodiu cu $pH = 10{,}60$. Care este pH-ul soluției rezultate?

R. 2,80

7. Să se calculeze pH-ul unei soluții ce rezultă prin amestecarea de volume egale din alte două soluții, una cu $pH = 2{,}10$ și a doua cu $pH = 5{,}40$.

R. 2,40

8. Să se calculeze pH-ul soluției obținute prin amestecarea de volume egale dintr-o soluție cu $pH = 1{,}70$ și altă soluție cu $pH = 13{,}00$

R. 12,60

9. Cîți cm^3 dintr-o soluție de acid azotic cu $pH = 0,70$ și dintr-o soluție de hidroxid de potasiu cu $pH = 13,00$ se amestecă pentru a se obține 100 cm^3 soluție cu $pH = 1,40$?

R. 46,67 cm^3; 53,33 cm^3

10. Să se calculeze volumul de soluție de acid clorhidric $1 \cdot 10^{-1}$ m ce trebuie să se adauge la 200 cm^3 apă distilată pentru a se schimba *p*H-ul de la 7,00 la 4,30.

R. 0,10 cm^3

5.6. ANALIZA VOLUMETRICĂ

5.6.1. GENERALITĂȚI

Volumetria sau *titrimetria* cuprinde o grupă de metode care, pentru determinarea cantității de constituent analizat (ion, radical, element, substanță compusă etc.), utilizează măsurarea exactă a volumului de soluție reactiv — de concentrație cunoscută — consumat în reacție. Cunoscînd, astfel, cantitatea de reactiv și raportul stoechiometric de combinare (constituent analizat-reactiv) se calculează cantitatea de constituent.

Volumul de reactiv se adaugă treptat cu biureta sau cu pipeta, pînă cînd are loc transformarea practic totală a constituentului analizat, conform reacției ce stă la baza determinării. Titrarea este operația de adăugare treptată, în fracțiuni mici de volum, a soluției reactiv.

Soluția reactiv se numește *titrant.*

Punctul de echivalență este momentul titrării care corespunde adăugării unei cantități de reactiv echivalentă cu cantitatea de substanță analizată.

Pentru stabilirea punctului de echivalență se utilizează o anumită proprietate a sistemului analizat, care în acest moment al titrării sau foarte aproape de el suferă o schimbare bruscă, ce poate fi sesizată vizual sau cu ajutorul unui aparat.

Într-o titrare punctul de echivalență se determină cu o anumită eroare deoarece schimbarea produsă în sistemul analizat nu coincide exact cu momentul de echivalență. Momentul la care se percepe modificarea (schimbarea culorii, apariția sau dispariția unui precipitat, modificarea fluorescenței, variația bruscă a unei mărimi fizice etc.) se numește *punct final* al titrării, deoarece în acest moment se oprește titrarea.

Metodele de indicare a punctului final în volumetrie sînt:

— *metodele vizuale sau indicarea chimică* utilizează substanțe chimice, denumite indicatori, ce își schimbă o anumită proprietate în apropierea punctului de echivalență;

— *metodele instrumentale sau indicarea fizico-chimică* măsoară, cu ajutorul unui aparat, o anumită mărime fizică a cărei valoare variază brusc la momentul echivalenței.

Determinările volumetrice folosesc diferite *reacții chimice cantitative* (de neutralizare, redox, cu formare de precipitate, cu formare de compuși complecși etc.).

Pentru ca o reacție chimică să poată fi utilizată în analiza volumetrică trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

— în anumite condiții de lucru, să fie practic totală, adică să aibă loc o transformare cantitativă;

— să fie stoechiometrică ceea ce înseamnă că raportul, masă constituent-masă reactiv, este cunoscut;

— să se desfășoare cu viteză mare, încît determinările să se facă rapid;

— sfîrșitul reacției să fie marcat printr-o schimbare a sistemului, ușor sesizabilă.

Exemplu. Se titrează acidul HA cu baza tare BOH, utilizînd indicarea chimică, în vederea determinării cantității de acid.

Se ia cu biureta sau cu pipeta gradată o probă din soluția ce conține acidul HA într-un pahar conic (Erlenmeyer). Să presupunem că s-au luat v cm^3 soluție.

Se diluează cu apă distilată, spălînd în același timp peretele interior al paharului, pînă la aproximativ 25—30 cm^3. Se adaugă 3—4 picături dintr-o soluție indicator (de exemplu fenolftaleină în soluție alcoolică 0,10%). Se umple o biuretă curată și uscată (sau limpezită de 2—3 ori cu soluție din care se va titra) cu soluție de bază ce conține 0,0040 g BOH într-un cm^3. Se controlează biureta să nu conțină bule de aer și se așază paharul cu soluția ce se analizează în așa fel încît vîrful biuretei să fie introdus puțin în pahar. Se citește diviziunea la care se găsește nivelul soluției în biuretă (de exemplu 2,50) și se începe titrarea, lăsînd ca soluția de hidroxid să se scurgă din biuretă, picătură cu picătură, agitînd continuu paharul. Din cînd în cînd se spală peretele paharului cu apă distilată. Se continuă titrarea cu grijă, pînă ce soluția din pahar capătă culoarea roz persistent (fenolftaleina este incoloră în mediu acid și neutru, iar în mediu bazic este roșie). Se oprește titrarea și se citește diviziunea la care a ajuns nivelul soluției în biuretă (să presupunem că acesta este 11,75).

Diferența dintre ultima și prima citire (9,25 cm^3) reprezintă volumul de soluție de BOH folosit la titrarea acidului HA.

Calcularea cantității de acid HA existentă în volumul de soluție luat spre analiză (v cm^3) se face în felul următor:



$$HA + BOH \longrightarrow B^+ + A^- + HOH$$

Un mol HA reacționează cu un mol BOH.

x g HA reacționează cu 0,0040 · 9,25 g BOH

$$x = 0{,}0040 \cdot 9{,}25 \frac{M_{HA}}{M_{BOH}}$$

Printr-o determinare volumetrică s-a aflat că în volumul v de soluție acid se găsesc x grame HA.

5.6.1.1. MĂSURAREA VOLUMELOR

În analiza volumetrică este necesar să se măsoare exact volume de soluții. În acest scop se utilizează: baloanele cotate, cilindrii gradați, pipetele și biuretele. Caracteristica principală a acestor ustensile este aceea că ele sînt gradate (cotate, etalonate) la o temperatură (20°C) cît mai apropiată de temperatura de lucru.

Baloanele cotate (fig. 24) sînt vase cu fundul plat și gîtul alungit pe care există un semn circular ce indică limita de umplere a acestora. Capacitatea baloanelor este gravată pe acestea împreună cu temperatura de etalonare. Sînt utilizate la prepararea soluțiilor de concentrație exactă, plecînd de la substanțe etalon. Pentru aceasta se cîntărește cantitatea calculată de substanță etalon (corespunzătoare volumului de soluție ce urmează să fie preparată și concentrației dorite) la balanța analitică și apoi se aduce cantitativ cu solvent în balonul cotat. Completarea cu solvent se face pînă la semnul balonului. Se agită soluția pentru omogenizare și se lasă să ia temperatura camerei.

Cilindrii gradați (fig. 25) sînt vase gradate în cm³ și fracțiuni de cm³, întrebuințați la măsurări aproximative de volum. Capacitatea acestora variază.

Pipetele (fig. 26) pot fi cu bulă și normale. Pipetele cu bulă au capacitatea de 25; 50 și 100 cm³. Ele pot avea un singur semn circular la partea superioară sau două semne circulare, unul la partea superioară a bulei și altul la partea inferioară a acesteia.

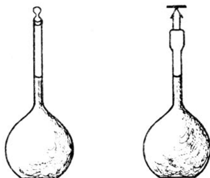


Fig. 24. Baloane cotate.

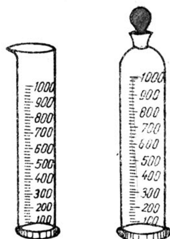


Fig. 25. Cilindri gradați.

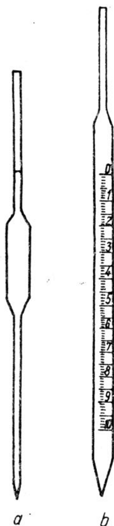


Fig. 26. Pipete:
a — pipetă cu bulă;
b — pipetă gradată.

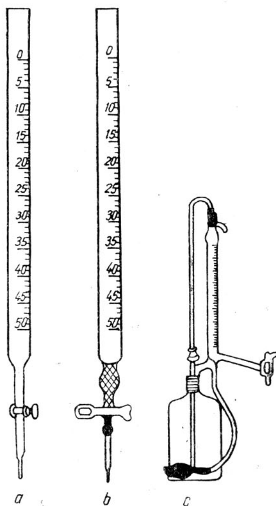


Fig. 27. Biurete:
a — biuretă cu robinet; *b* — biuretă cu cauciuc;
c — biuretă automată.

Pipetele normale sînt de capacități mai mici: 1; 2; 5 și 10 cm³, caracterizate prin aceea că au gradații intermediare (cm³ și zecimi de cm³, iar cele de 1 și 2 cm³ prezintă gradații corespunzătoare și sutimilor de cm³).

Măsurarea cu pipeta a unor volume anumite de soluție cere o îndemînare deosebită. În acest scop, se introduce vîrful pipetei în soluție și se aspiră cu o pară de cauciuc pînă ce soluția depășește în pipetă semnul superior (la pipeta cu bulă) sau o anumită gradație (la pipeta normală). Se astupă cu degetul arătător umezit deschizătura superioară a pipetei, se șterge vîrful pipetei cu hîrtie de filtru și apoi prin ridicarea degetului se lasă să se scurgă din soluție pînă ce meniscul acesteia este tangent la semnul sau gradația stabilită. Se aduce vîrful pipetei pe peretele interior al vasului în care se transferă soluția și ridicînd cu atenție degetul se lasă să curgă întregul volum de lichid din pipetă sau numai o parte a acestuia, după necesitate.

Biuretele (fig. 27) sînt tuburi de sticlă gradate care au la partea inferioară un dispozitiv de închidere sau reglare a curgerii soluției. În cazul utilizării unor soluții alcaline se preferă un dispozitiv alcătuit dintr-un tub de cauciuc cu clemă, iar cînd se lucrează cu soluții acide, oxidante sau reducă-

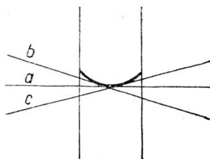


Fig. 28. Citirea la biuretă: *a* — poziție corectă; *b* și *c* — poziții incorecte.

toare este mai bine ca biuretele să prezinte un robinet de sticlă. După capacitatea lor, biuretele sînt de mai multe feluri:

— macrobiurete cu capacitatea de 25; 50 și mai rar 100 cm^3, divizate în cm^3 și zecimi de cm^3;

— semimicrobiurete cu capacitatea de 5 și 10 cm^3;

— microbiurete cu capacitatea de 1; 2 și 3 cm^3, gradate în cm^3, zecimi de cm^3 și sutimi de cm^3.

Pentru măsurarea volumelor de soluții nestabile în contact cu aerul se utilizează biurete cu umplere automată (fig. 27, *c*).

Măsurarea cu biureta a volumelor de soluții se execută în felul următor: se așază biureta în poziție verticală, susținută cu o clemă pe un stativ, și se umple cu soluție încît să se depășească gradația considerată. Prin manevrarea dispozitivului de scurgere se fixează nivelul soluției astfel încît meniscul inferior al acesteia să fie tangent la gradație (pentru soluții incolore) sau meniscul superior să fie tangent la gradație (pentru soluții colorate). Se lasă apoi să curgă soluția cu viteză mică (pentru a se înlătura eroarea datorată aderenței lichidului la peretele interior al biuretei) pînă la gradația corespunzătoare volumului stabilit, avînd în vedere poziția meniscului față de gradație.

Modul cum se face citirea la biuretă prezintă mare importanță deoarece implică posibilitatea să se facă două erori de citire: eroarea de paralaxă și eroarea datorită fenomenelor de refracție a luminii la suprafața soluției.

Pentru evitarea erorii de paralaxă, ochiul observatorului trebuie situat pe orizontala tangentei la menisc (fig. 28).

Fenomenul de refracție nu deranjează citirea în cazul biuretelor cu o dungă colorată pe un fond opalescent de-a lungul peretelui din partea opusă gradațiilor; citirea la aceste biurete se face cu mare ușurință, întrucît meniscul apare gîtuit.

5.6.2. LEGEA ECHIVALENȚEI. FACTOR DE CORECȚIE

Substanțele reacționează în cantități echivalente, ceea ce înseamnă că numărul de echivalenți-gram (sau de miliechivalenți-gram) substanță analizată este egal cu numărul de echivalenți-gram (sau de miliechivalenți-gram) substanță reactiv.

Dacă într-o titrare se consumă v cm^3 soluție reactiv, produsul dintre normalitatea soluției și volumul v este egal cu numărul de miliechivalenți-gram de reactiv, cît și cu numărul de miliechivalenți-gram din oricare altă substanță ce reacționează cu acest reactiv.

Cantitatea în miligrame de substanță este egală cu numărul de mechiv-g de înmulțit cu valoarea unui mechivalent.

Se consideră două substanțe A și B ce reacționează cantitativ. Deoarece numărul de mechiv-g care reacționează este același (atît pentru substanța A cît și pentru substanța B) se poate scrie legea echivalenței:

$$n_A v_A = n_B v_B \quad (1)$$

de unde rezultă că volumele de soluții care reacționează sînt invers proporționale cu normalitățile acestor soluții.

Cantitatea de substanță determinată G se calculează după relația: $G = vnE$ (E este echivalentul substanței analizate).

Așa cum s-a arătat mai înainte, practica volumetrică necesită soluții titrant de concentrații cunoscute, exprimate prin normalitate, titru etc.

Se prepară fie soluții de concentrație exactă, fie soluții de concentrație aproximativă cărora li se determină apoi concentrația.

Soluțiile de concentrație exactă denumite și soluții etalon sau standard se prepară cu ajutorul substanțelor etalon (standard) sau cu ajutorul fixanalelor.

Substanțele etalon sînt acelea de la care, prin simplă cîntărire la balanța analitică a unei cantități de substanță corespunzătoare concentrației indicate în analiză și apoi dizolvarea ei cu solventul adecvat într-un balon cotat de volum cunoscut, se pot obține soluții cu titru cunoscut, respectiv concentrație cunoscută. Substanțele etalon trebuie să îndeplinească mai multe condiții:

— să fie chimic pure;

— compoziția lor să corespundă formulei chimice;

— să fie stabile în condițiile de lucru; să nu se oxideze, să nu se carbonateze, să nu absoarbă sau să piardă apă;

— să aibă echivalenți-gram mari, încît eroarea la cîntărire să fie mică.

Exemple de substanțe etalon: boraxul, acidul oxalic, bromatul de potasiu, carbonatul de sodiu etc.

Pentru obținerea unei soluții de concentrație exactă (etalon) se procedează în general în două moduri:

a. Se cîntărește o anumită cantitate din substanța etalon, se dizolvă în balon cotat și se diluează pînă la semn cu apă (solvent). Se lasă balonul cu soluția să capete temperatura indicată pe balonul cotat, după care se aduce definitiv la semn cu solvent.

b. Prepararea soluțiilor de concentrație exactă se poate efectua și cu ajutorul fixanalelor. Fixanalele sînt fiole de sticlă închise, în interiorul cărora se găsește o cantitate exact cîntărită de substanță etalon solidă, sau un volum exact măsurat din soluția de o anumită concentrație a substanței respective. Pentru a se prepara soluții etalon din fixanale se deschide fiola cu ajutorul unui instrument special, deasupra pîlniei prin care conținutul fiolei este trecut într-un balon cotat și se aduce la semn cu dizolvantul adecvat (de cele mai multe ori apa).

Deoarece nu în toate cazurile există substanțe etalon din care să se obțină soluții de concentrație exactă, se prepară soluții de concentrație aproximativă. În aceste cazuri, concentrația soluției va fi mai mare sau mai mică decît concentrația exactă.

De exemplu, pentru prepararea unui litru de soluție de hidroxid de sodiu de concentrație exactă $1 \cdot 10^{-1}$ n ar trebui să se cîntărească exact la balanța analitică 4 g (E/10 al hidroxidului de sodiu) hidroxid de sodiu chimic pur. Hidroxidul de sodiu însă nu este o substanță etalon (se carbonatează la suprafață, este higroscopic etc.) și de aceea se cîntărește o cantitate ceva mai mare ($\sim$4,5 g) decît cea necesară și se dizolvă într-un balon cotat sau chiar într-o sticlă, după care se adaugă apă distilată încît volumul final să fie 1 000 cm³. Soluția obținută nu este exact $1 \cdot 10^{-1}$ n ci poate fi mai concentrată sau mai diluată. Este o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n.

Pentru determinarea concentrației acestor soluții se utilizează diferite procedee practice, dintre care unul foarte folosit este acela ce se bazează pe determinarea factorului de corecție.

Factorul de corecție este un număr care arată de cîte ori o soluție de concentrație aproximativă este mai concentrată sau mai diluată decît soluția de concentrație exactă.

Deoarece se referă în cele mai multe cazuri la concentrații normale se mai numește și factor de normalitate.

Factorul de corecție se notează prin litera F și se exprimă prin următoarele raporturi:

$$F = \frac{T_r}{T_t} = \frac{n_r}{n_t} = \frac{v_t}{v_r}$$

unde:

T_r, n_r și v_r sînt titrul real, normalitatea reală și volumul real;

T_t, n_t și v_t — titrul teoretic, normalitatea teoretică și volumul teoretic.

Dacă în exemplul de mai sus, titrul soluției de hidroxid de sodiu este să zicem 0,0043 g/cm³ (titrul real), din calcul reiese că titrul teoretic este 0,0040 g/cm³ (titrul teoretic), iar factorul de corecție va fi 1,0750.

Pentru soluțiile mai concentrate decît cele de concentrație exactă, $F > 1$; pentru soluțiile mai diluate decît cele de concentrație exactă, $F < 1$ și evident pentru soluțiile de concentrație exactă $F = 1$.

Factorul de corecție se calculează cu patru zecimale și nu trebuie să fie mai mic decît 0,9000 și mai mare decît 1,1000.

Cu ajutorul factorului de corecție se corectează, în general, volumele de soluție reactiv (titrant). Înmulțind volumul de soluție întrebuințat la titrare cu factorul de corecție, se obține volumul de soluție teoretic (corespunzător soluției de concentrație exactă).

Calculele care folosesc factorul de corecție sînt rapide și simple. *De exemplu*, dacă la titrarea unei probe de hidroxid de sodiu cu o soluție de acid clorhidric

aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n cu factor de corecție egal cu 0,9715, se consumă un volum de reactiv de 12,35 cm³ (măsurat cu biureta), se poate calcula cantitatea în grame de hidroxid de sodiu din probă:

$$v_t = v_r \cdot F = 12,35 \cdot 0,9715 = 12,00 \text{ cm}^3$$

1 000 cm³ soluție HCl exact $1 \cdot 10^{-1}$ n reacționează cu 4 g NaOH
12 cm³ soluție HCl exact $1 \cdot 10^{-1}$ n reacționează cu x g

$$x = \frac{4 \cdot 12}{1\,000} = 0,0480 \text{ g NaOH}$$

În general, la titrarea unei soluții ce conține substanța A (cu echivalentul E), cu un volum de soluție v, ce conține reactivul B, de concentrație normală aproximativ $1 \cdot 10^{-n}$, avînd factorul F, cantitatea de substanță G ce se analizează este dată de relația:

$$G = \frac{v \cdot F \cdot 10^{-n} \cdot E}{1\,000}$$

Exerciții

1. Cîte grame de acid clorhidric se găsesc într-o soluție, dacă pentru neutralizarea acesteia sînt necesari 40 cm³ de soluție de hidroxid de sodiu $2,5 \cdot 10^{-1}$ n?

R. 0,3646 g

2. Cîți cm³ de soluție acid azotic 15% ($\rho = 1,085$ g/cm³) se iau în analiză, astfel ca la titrare să se consume 23,81 cm³ de soluție de hidroxid de potasiu 1 n?

R. 9,22 cm³

3. Să se calculeze concentrația procentuală a unei soluții de carbonat de sodiu, dacă pentru titrarea a 80 cm³ din această soluție pînă la dioxid de carbon, s-au consumat 100 cm³ de soluție de acid sulfuric $2 \cdot 10^{-1}$ n. Densitatea soluției de carbonat de sodiu este 1,050 g/cm³.

R. 1,26%

4. Ce volum de soluție de permanganat de potasiu $5 \cdot 10^{-1}$ n este necesar pentru a oxida ionii de Fe (II) din 0,4000 g minereu care conține 25% fier?

R. 3,57 cm³

5. Cîte grame de acid oxalic se titrează cu 7,00 cm³ de soluție de permanganat de potasiu cu $T = 0,00316$ g/cm³?

R. 0,0441 g

6. Ce molaritate are o soluție de hidroxid de bariu, dacă prin amestecarea unui anumit volum din această soluție cu un volum egal dintr-o soluție de acid clorhidric $2 \cdot 10^{-1}$ n se obține o soluție neutră?

R. 10^{-1} m

7. Se dizolvă 0,2703 g carbonat de sodiu chimic pur în apă, aducînd soluția la un balon cotat de 250 cm³. a) Ce normalitate are soluția? b) Care este factorul de corecție?

R. a) $2,04 \cdot 10^{-2}$ n; b) 1,0000.

8. Să se calculeze factorul de corecție al unei soluții de azotat de argint aproximativ $2 \cdot 10^{-1}$ n, știind că $T_r = 0{,}0357$ g/cm³.

R. 1,0509

9. Să se calculeze normalitatea unei soluții de sulfat de cupru, știind că factorul de corecție al soluției, determinat în raport cu normalitatea exactă de $5 \cdot 10^{-2}$, este 0,9580.

R. $4{,}79 \cdot 10^{-2}$

10. Cîte grame de acid sulfuric sînt în 500 cm³ de soluție, dacă la titrarea unei probe de 25 cm³ s-au utilizat 20 cm³ de soluție de hidroxid de sodiu de concentrație aproximativ 10^{-1} n, cu factor de corecție 1,0025.

R. 1,9649 g

5.6.3. METODE VOLUMETRICE

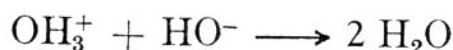
În funcție de natura reacțiilor chimice care stau la baza determinărilor, metodele volumetrice se împart în mai multe grupe, dintre care cele mai importante sînt:

- metodele volumetrice bazate pe reacții de neutralizare;
- metodele volumetrice bazate pe reacții redox;
- metodele volumetrice bazate pe reacții cu formare de precipitate;
- metodele volumetrice bazate pe reacții cu formare de complecși.

O caracteristică generală a tuturor metodelor volumetrice este aceea că, în toate cazurile, procesele care au loc în titrare pot fi urmărite prin variația unei anumite funcții dependentă de concentrația în titrant adăugat. De exemplu, în titrările acido-bazice se urmărește variația pH-ului în funcție de procent, volum sau număr de mechivalenți-gram titrant adăugat. Reprezentarea grafică a acestei dependențe poartă denumirea de *curbă de titrare*.

5.6.3.1. VOLUMETRIA BAZATĂ PE REACȚII DE NEUTRALIZARE

Determinările volumetrice bazate pe reacții de neutralizare mai sînt denumite și titrări acido-bazice, deoarece reacția principală are loc între un acid și o bază:



$$OH_3^+ + HO^- \longrightarrow 2\,H_2O$$

Titrările acido-bazice servesc la determinarea acizilor prin titrare cu baze, la determinarea bazelor prin titrare cu acizi sau, în general, la determinarea substanțelor care în soluție creează un mediu acid sau bazic.

Curbele de titrare acido-bazică (de neutralizare sau de pH) reprezintă variația pH-ului sistemului analizat pe parcursul titrării (la diferite adaosuri de titrant).

Curbele de titrare acido-bazică au forme diferite după cum se titrează:

— acizi tari cu baze tari;	baze tari cu acizi tari;
— acizi tari cu baze slabe;	baze tari cu acizi slabi;
— acizi slabi monovalenți cu baze tari;	baze slabe monovalente cu acizi tari;
— acizi slabi polivalenți cu baze tari;	baze slabe polivalente cu acizi tari;
— acizi slabi monovalenți cu baze slabe;	baze slabe monovalente cu acizi slabi;
— amestecuri de acizi cu baze tari;	amestecuri de baze cu acizi tari;
— săruri cu hidroliză acidă cu baze;	săruri cu hidroliză bazică cu acizi.

Exemplu. Se titrează 50 cm³ soluție acid clorhidric $1 \cdot 10^{-1}$ n cu o soluție de hidroxid de sodiu de aceeași concentrație.

Mod de calcul:

— Momentul inițial cînd nu s-a adăugat titrant: $[OH_3^+] = 1 \cdot 10^{-1}$; $pH = 1$.

— La adăugarea a 10,00 cm³ soluție NaOH $1 \cdot 10^{-1}$ n:

$$[OH_3^+] = \frac{40 \cdot 10^{-1}}{60};\ pH = 1 - \log 4 + \log 6 = 1,18$$

$$\vdots$$

— La adăugarea a 49,00 cm³ soluție NaOH $1 \cdot 10^{-1}$ n:

$$[OH_3^+] = \frac{1 \cdot 10^{-1}}{99};\ pH = 1 + \log 99 \cong 3$$

— La adăugarea a 50,00 cm³ soluție NaOH $1 \cdot 10^{-1}$ n: acidul clorhidric a fost neutralizat practic total, formîndu-se apă și clorură de sodiu (sare fără hidroliză). Din produsul ionic al apei rezultă:

$$[OH_3^+] = [HO^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7};\ pH = 7$$

Acesta este momentul echivalenței sau punctul de echivalență.

— La adăugarea de 51,00 cm³ soluție NaOH $1 \cdot 10^{-1}$ n:

$$[HO^-] = \frac{1 \cdot 10^{-1}}{101};\ pOH \cong 3;\ pH = 14 - 3 = 11$$

— La adăugarea a 60,00 cm³ soluție NaOH $1 \cdot 10^{-1}$ n:

$$[HO^-] = \frac{10 \cdot 10^{-1}}{110};\ pOH = 1 + \log 11 = 2,04;\ pH = 11,96$$

Rezultatele calculului sînt trecute în tabelul nr. 30.

În figura 29 este prezentată curba de titrare.

Tabelul nr. 30

Volum NaOH adăugat, în cm^3	*p*H
0,00	1
10,00	1,18
20,00	1,37
30,00	1,60
40,00	1,95
49,00	3,00
50,00	7,00
51,00	11,00
60,00	11,96
70,00	12,22
80,00	12,37

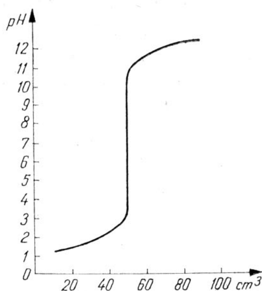


Fig. 29. Curbă de titrare acido-bazică.

Curbele de titrare acido-bazice (*p*H în funcție de procent titrant sau volum titrant) sînt curbe logaritmice ce prezintă o variație lentă a *p*H-ului la începutul și sfîrșitul titrării și un *salt de p*H *la echivalență*. Punctul de inflexiune al curbei corespunde pe ordonată *p*H-ului la echivalență, iar pe abscisă procentului sau volumului de titrant necesar reacției cantitative.

Saltul la echivalență se delimitează în funcție de eroarea admisă în analiză. În exemplul dat pentru o eroare de $\pm 2{,}00\%$, saltul la echivalență (ΔpH) va fi cuprins între limitele de *p*H: 11,00—3,00, de unde rezultă: ΔpH $= 8{,}00$.

Valoarea saltului la echivalență depinde de:

— concentrația reactanților, și anume crește odată cu creșterea concentrației acestora;

— de temperatură, și anume scade cînd crește temperatura;

— de tăria acizilor și bazelor ce reacționează, și anume crește cu creșterea constantelor de disociere ale acestora.

Indicarea punctului de echivalență în volumetria acido-bazică se realizează fie chimic (indicare vizuală), fie fizico-chimic (indicare instrumentală). Se va prezenta numai indicarea chimică. Acest mod de indicare a punctului de echivalență utilizează indicatorii.

Indicatorii sînt substanțe chimice care își schimbă o anumită proprietate (culoare, turbiditate, fluorescență etc.) în funcție de valoarea unei anumite mărimi variabile (*p*H, *p*M, t.e.m.) a sistemului analizat. *Indicatorii acido-bazici sau de p*H își modifică proprietatea în funcție de *p*H-ul soluției analizate și sînt de obicei acizi slabi sau baze slabe organice.

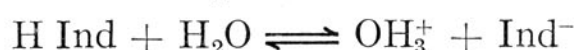
Clasificarea indicatorilor acido-bazici

— de culoare: simpli, micști, universali,

— turbidimetrici,
— de adsorbție,
— de fluorescență.

Cei mai utilizați sînt indicatorii acido-bazici de culoare, dintre care fac parte: metiloranjul, roșul de metil, fenolftaleina etc. Modificarea culorii acestor indicatori în funcție de *p*H a fost explicată în diverse moduri, elaborîndu-se mai multe teorii, dintre care reținem teoria care explică modificarea culorii indicatorilor printr-o modificare de structură a substanțelor indicator ce are loc odată cu modificarea gradului de disociere al lor. Indicatorii acido-bazici de culoare sînt, deci, acizi sau baze slabe organice a căror formă disociată posedă o altă constituție structurală și o altă culoare decît forma nedisociată.

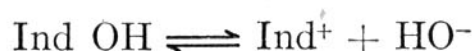
Dacă se consideră ca indicator un acid slab organic (de exemplu fenolftaleina) care se notează H Ind, procesul de disociere este următorul:



$$\text{H Ind} + H_2O \rightleftharpoons OH_3^+ + \text{Ind}^-$$

Forma nedisociată H Ind posedă o anumită structură căreia îi corespunde o anumită culoare, iar forma disociată Ind^- are o altă structură și corespunzător altă culoare. Într-o soluție în care concentrația în ioni hidroniu este mare (*p*H mic), echilibrul este deplasat spre stînga și culoarea soluției va fi culoarea formei nedisociate, H Ind. Într-un mediu în care concentrația în ioni hidroniu este mică (*p*H mare), echilibrul va fi deplasat spre dreapta și soluția va avea culoarea formei Ind^-. *De exemplu*, fenolftaleina la un *p*H mai mic decît 8,20 este incoloră; între limitele de *p*H 8,20—10,00 are loc schimbarea de culoare trecînd de la roz la roșu, iar după *p*H = 10,00 rămîne roșie.

Să considerăm acum ca indicator de culoare o bază slabă organică, scris prescurtat Ind OH. Raționînd ca mai sus rezultă:



$$\text{Ind OH} \rightleftharpoons \text{Ind}^+ + HO^-$$

Forma Ind OH are o anumită culoare și este stabilă în mediu cu *p*H mare, iar Ind^+ are altă structură și corespunzător altă culoare, stabilă în mediu cu *p*H mic. Astfel, roșul de metil este roșu la *p*H mai mic decît 4,40; își schimbă culoarea de la roșu la galben între limitele de *p*H 4,40—6,20 și rămîne galben la *p*H mai mare de 6,20.

Schimbarea culorii indicatorilor nu se face net la un anumit *p*H, ci modificarea culorii are loc gradat, într-un interval de *p*H. Acest interval se numește domeniul de viraj al indicatorului sau intervalul de schimb al culorii indicatorului.

Domeniul de viraj al unui indicator acido-bazic este definit ca intervalul de *p*H în interiorul căruia se observă schimbarea proprietății indicatorului (în cazul indicatorilor acido-bazici de culoare, proprietatea care se schimbă este culoarea).

De exemplu, pentru fenolftaleină, domeniul de viraj este cuprins între *p*H = 8,20 și *p*H = 10, iar pentru roșu de metil, între *p*H = 4,40 și *p*H = = 6,20. Locul intervalului de viraj în scara de *p*H și valoarea acestui interval depinde de natura indicatorului și de condițiile de lucru.

În interiorul domeniului de viraj există un *p*H la care ochiul sesizează cel mai bine schimbarea de culoare. Acest *p*H se numește *punct de titrare* (notat prescurtat *pT*) și corespunde momentului cînd de fapt se oprește titrarea. Pentru fenolftaleină, *p*H-ul punctului de titrare este 9,00, iar pentru roșu de metil este 4,80.

Alegerea indicatorilor. Pentru indicarea corectă a punctului de echivalență, ar trebui ca indicatorul să prezinte o schimbare sesizabilă chiar în acest moment al titrării. În realitate majoritatea indicatorilor își schimbă o anumită proprietate a lor în apropierea punctului de echivalență, la punctul final al titrării (*pT*). Datorită acestei diferențe de *p*H rezultă o anumită eroare în determinare, denumită eroare de indicator. Alegerea indicatorului într-o titrare trebuie făcută în așa fel încît această eroare să fie cît mai mică.

La alegerea indicatorului într-o anumită titrare este necesar să se cunoască pe de o parte saltul de *p*H la echivalență (delimitat în funcție de eroarea admisă) și *p*H-ul punctului de echivalență, iar pe de altă parte, domeniul de viraj și *pT*-ul indicatorilor. Se va alege în așa fel indicatorul, încît domeniul de viraj să fie cuprins în domeniul de salt, iar *pT*-ul indicatorului cît mai apropiat de *p*H-ul punctului de echivalență. Pentru cazul în care nu dispunem de un asemenea indicator, se cere ca cel puțin una dintre limitele domeniului de viraj să fie inclusă în domeniul de salt la echivalență.

Atunci cînd saltul la echivalență este mare, posibilitatea ca indicatorii să corespundă condițiilor de selecționare cerute este mai mare. La titrarea acizilor tari cu baze tari, și invers, saltul la echivalență este mare și alegerea indicatorilor este mai simplă. La titrările acizilor slabi, a bazelor slabe, a sărurilor etc., saltul la echivalență fiind mic, alegerea indicatorilor este limitată.

La alegerea indicatorilor se mai ține seama ca punctul de titrare să se găsească în domeniul bazic, dacă titrantul este un hidroxid și în domeniul acid dacă titrantul este un acid.

În tabelul nr. 31 sînt prezentați cîțiva dintre indicatorii acido-bazici de culoare, cu domeniile lor de viraj.

Tabelul nr. 31

Indicatori acido-bazici frecvent utilizați

Denumirea indicatorului	Schimbarea culorii	Domeniul de viraj	Mòd de întrebuințare
albastru de bromfenol	galben-albastru	3,00 – 4,60	1 picătură soluție apoasă 0,10%
metiloranj	roșu-galben	3,10 – 4,40	2 picături soluție apoasă 0,10%
roșu de metil	roșu-galben	4,40 – 6,20	2 picături soluție apoasă 0,10%
roșu de crezol	roșu-galben	7,20 – 8,80	2 picături soluție apoasă 0,10%
turnesol	roșu-albastru	4,50 – 8,30	2 picături soluție apoasă 0,10%
fenolftaleină	incolor-roșu	8,20 – 10,00	2 picături sol. 0,10% în alcool 70,00%

Exerciții

1. Se analizează un material ce conține 40,00% hidroxid de sodiu și 20,00% oxid de calciu. Ce volum de soluție de acid clorhidric $2,5 \cdot 10^{-1}$ n este necesar pentru a neutraliza 0,2500 g din acest material?

R. 17,14 cm³

2. O soluție provenită din titrarea a 50 cm³ soluție de acid clorhidric $1 \cdot 10^{-1}$ n cu o soluție de hidroxid de sodiu $2 \cdot 10^{-1}$ n are *p*H-ul egal cu 3,87. Ce volum din soluția de hidroxid de sodiu s-a adăugat?

R. 24,90 cm³

3. Se titrează 10,00 cm³ dintr-o soluție de amoniac 6,12% ($\rho = 0,973$ g/cm³) cu o soluție de acid clorhidric 1 n. Să se calculeze volumul de titrant adăugat pînă la punctul de echivalență.

R. 35 cm³

4. Se amestecă 7,50 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric, cu *p*H egal cu 2,40, cu 10 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu, cu *p*H egal cu 9,00. Care este *p*H-ul soluției obținute?

R. 2,76

5. Ce volum de soluție de acid sulfuric $5 \cdot 10^{-2}$ m este necesar pentru a neutraliza total carbonatul de calciu dintr-o probă de 0,1724 g ce conține 25,00% carbonat? $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{H_2SO_4} = 98$.

R. 8,62 cm³

6. La neutralizarea a 0,1380 g dintr-un acid organic monovalent s-au consumat 29,75 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu aproximativ 10^{-1} n, cu factor de corecție egal cu 1,0084. Să se calculeze masa echivalentă a acidului.

R. 46

7. Să se calculeze saltul la titrarea unei soluții de hidroxid de sodiu 10^{-1} n cu o soluție de acid clorhidric $1 \cdot 10^{-1}$ n, pentru $e_r = \pm 0,10\%$.

R. 9,70 — 4,30 (unități *p*H)

8. Se iau 10 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 1 n și se diluează la 100 cm³. Se titrează, apoi, cu o soluție de hidroxid de sodiu $1 \cdot 10^{-1}$ n. Să se calculeze *p*H-ul la următoarele adaosuri de soluție de hidroxid de sodiu: 0,00; 75,00; 99,50; 100,00, 100,50 și 125 cm³. Să se delimiteze saltul la echivalență pentru eroare de $\pm 0,50\%$.

R. 1,00; 1,85; 3,60; 7,00; 10,40; 12,05; ΔpH = 6,80

9. Se ia o probă de 25 cm³ soluție de hidroxid de sodiu $4 \cdot 10^{-1}$ n, se diluează la 100 cm³ și apoi se titrează cu o soluție de acid clorhidric $1 \cdot 10^{-1}$ n. Să se calculeze *p*H-ul la următoarele procente de titrant adăugate: 0,00%; 50,00%; 99,00%; 99,90%; 100,00%; 100,10%; 101,00% și 150,00%. Să se arate care este ΔpH la echivalență pentru eroarea de $\pm 1,00\%$.

R. 13,00; 12,52; 10,70; 9,70; 7,00; 4,30; 3,30; 1,70; ΔpH = 7,40

10. Care este *p*H-ul unei soluții incolore în prezență de fenolftaleină și galbenă în prezență de roșu de metil?

R. *p*H-ul este cuprins între valorile 6,20—8,20

11. Să se exprime raportul salturilor la echivalență pentru eroare de $\pm 0,10\%$ la titrarea acidului sulfuric de concentrații $1 \cdot 10^{-1}$ n și $1 \cdot 10^{-3}$ n cu hidroxid de sodiu de aceleași concentrații.

R. 3,85

12. Care dintre indicatorii: roșu de crezol, fenolftaleină, se va alege la titrarea acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu, știind că saltul la echivalență este cuprins între valorile de *p*H, 5,00—9,00?

R. Roșu de crezol

5.6.3.2. LUCRĂRI DE LABORATOR

a. Prepararea unei soluții de acid clorhidric aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n și stabilirea factorului de corecție

Pentru determinarea volumetrică a bazelor tari și slabe, precum și a sărurilor cu hidroliză alcalină se folosește soluție de acid clorhidric de diferite concentrații.

a) *Prepararea soluției de acid clorhidric aproximativ* $1 \cdot 10^{-1}$ n. Soluția de acid clorhidric de o anumită concentrație se prepară pornind de la o soluție concentrată de acid clorhidric. Se calculează volumul ce trebuie luat din soluția concentrată, pentru ca prin diluare la 1 000 cm^3 să se obțină o concentrație a soluției apropiată de cea pe care dorim să o obținem, în cazul de față $1 \cdot 10^{-1}$ n. O soluție de acid clorhidric $1 \cdot 10^{-1}$ n conține într-un litru de soluție 3,6457 g acid clorhidric.

Dacă se utilizează o soluție de acid clorhidric 37 % cu densitatea 1,19 g/cm^3, pentru a se afla volumul ce trebuie să se ia, astfel încît prin diluarea la 1 000 cm^3 să se obțină concentrația dorită, se calculează în modul următor:

37 g HCl se găsesc în 100 g soluție
3,6457 g HCl se vor găsi în x g soluție

$$x = \frac{3,6457 \cdot 100}{37} \text{ g soluție}$$

Volumul de soluție de acid clorhidric concentrat va fi:

$$v = \frac{3,6457 \cdot 100}{37 \cdot 1,19} = 8,28 \text{ cm}^3$$

Se vor lua cu un cilindru gradat mic, sau cu o biuretă 8,30 cm^3 de soluție de acid clorhidric 37 % care se vor trece într-o sticlă perfect curată, spălată de cîteva ori cu apă distilată și apoi se vor adăuga 991,70 cm^3 de apă distilată măsurați cu un cilindru de 1 litru. Soluția astfel obținută se agită bine pentru omogenizare.

b) *Stabilirea factorului soluției de acid clorhidric.* Din cauza instabilității soluției concentrate de acid clorhidric, precum și datorită erorilor care se introduc la măsurarea volumelor de acid și de apă, practic este imposibil

să se prepare o soluție de acid clorhidric de concentrație exact $1 \cdot 10^{-1}$n. Pentru a întrebuința această soluție ca titrant este necesar să se cunoască concentrația și pentru aceasta, procedeul cel mai simplu este prin determinarea factorului de corecție.

Pentru stabilirea factorului se folosește relația:

$$F = \frac{v_t}{v_r}$$

unde:

v_t este volumul teoretic corespunzător unei soluții de concentrație exact $1 \cdot 10^{-1}$;

v_r — volumul real corespunzător soluției preparate, de concentrație aproximativă.

Factorul de corecție al unei soluții de acid clorhidric se poate determina utilizînd o substanță etalon cu caracter bazic ca: borax, carbonat de sodiu etc. Se indică în special boraxul ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$) deoarece se poate obține în stare pură și are masa echivalentă mare (190, 686).

Boraxul hidrolizează în soluție apoasă după reacția:



$$Na_2B_4O_7 + 7\ H_2O \rightleftharpoons 2\ NaOH + 4\ H_3BO_3$$

Hidroxidul de sodiu format este titrat cu soluție de acid clorhidric



$$2\ NaOH + 2\ HCl \longrightarrow 2\ NaCl + 2\ H_2O$$

sau



$$Na_2B_4O_7 + 2\ HCl + 5\ H_2O \longrightarrow 2\ NaCl + 4\ H_3BO_3$$

Punctul de echivalență se va marca cu ajutorul unui indicator acido-bazic de culoare (metiloranj sau roșu de metil).

Modul de lucru. Într-un pahar de titrare, perfect curat, se ia o probă de borax, cîntărită la balanța analitică, care trebuie să fie cuprinsă între 0,2000—0,8000 g. Se dizolvă proba în 25—30 cm³ apă distilată prin agitarea paharului, se adaugă 2—3 picături indicator și se titrează.

Biureta cu care se lucrează se spală bine, pînă nu mai aderă picături de apă pe peretele interior, se limpezește de 2—3 ori cu apă distilată, apoi de 2—3 ori cu cîte 5—10 cm³ de soluție de acid clorhidric. Spălarea cu soluție de acid clorhidric se face pentru îndepărtarea completă a apei, care ar modifica concentrația soluției. Se umple biureta cu soluție de acid clorhidric aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$n. Se controlează starea de funcționare a biuretei; se citește diviziunea la care se află meniscul inferior al suprafeței lichidului, se notează citirea în caiet și se titrează, lăsînd să picure din biuretă soluție de acid clorhidric în paharul cu proba de analiză, care se agită continuu. În apropierea echivalenței, soluția de acid clorhidric se adaugă cu mare atenție, în fracțiuni de picătură. La schimbarea culorii indicatorului se oprește titrarea. Dacă s-a folosit metiloranjul, titrarea se oprește cînd soluția capătă culoarea portocalie, iar dacă s-a folosit roșul de metil, cînd soluția devine roz. Se citește

din nou diviziunea la care a ajuns nivelul soluției. Prin diferența celor două citiri se află volumul de soluție real sau volumul practic, notat în expresia factorului prin v_r. Se presupune că s-au folosit 9,50 cm³. Volumul teoretic (v_t) se află din calcul.

Pentru a se înțelege corect acest procedeu utilizat la determinarea factorului de corecție pentru soluția de acid clorhidric se va da un exemplu. Se presupune că s-au cîntărit 0,1720 g borax. Se calculează volumul teoretic (al unei soluții exact $1 \cdot 10^{-1}$ n de acid clorhidric) în felul următor:

1 echiv-g borax reacționează cu 1 echiv-g acid clorhidric, ceea ce înseamnă:

190,6860 g borax........36,4570 g acid clorhidric

0,1720 g borax........x g acid clorhidric

$$x = \frac{36,4570 \cdot 0,1720}{190,6869} = 0,0329 \text{ g acid clorhidric}$$

3,6457 g acid clorhidric corespund la 1 000 cm³ HCl $1 \cdot 10^{-1}$ n

0,0329 g acid clorhidric corespund la x cm³ HCl $1 \cdot 10^{-1}$ n

$$x = \frac{1\,000 \cdot 0,0329}{3,6457} = 9,02 \text{ cm}^3$$

Volumul real (practic) este cel obținut în urma titrării și anume 9,50 cm³. Factorul de corecție va fi:

$$F = \frac{9,02}{9,50} = 0,9495$$

Se repetă determinarea factorului, luînd și alte cantități de borax pînă se obțin minimum trei valori ce nu diferă cu mai mult de trei unități la a treia zecimală; se face media acestor valori și se capătă astfel factorul soluției

Să considerăm că s-au mai găsit valorile: 0,9492 și 0,9501:

$$F = \frac{0,9492 + 0,9495 + 0,9501}{3} = 0,9496$$

Pentru verificarea factorului se folosește de cele mai multe ori o soluție exact $1 \cdot 10^{-1}$n de borax. Se ia într-un pahar de titrare un volum măsurat cu biureta din această soluție (de exemplu 10 cm³), se diluează, se adaugă indicator și se titrează cu soluție de acid clorhidric pînă la virarea culorii indicatorului, respectîndu-se regulile de titrare amintite mai sus. Se notează volumul de acid consumat (de exemplu 10,52 cm³). Din expresia factorului, se află volumul teoretic, care în cazul nostru va fi 9,99 cm³ = 10,52 · 0,9496.

Știindu-se că 1 000 cm³ de soluție de acid clorhidric exact $1 \cdot 10^{-1}$n titrează 1/10 echivalenți borax și cunoscîndu-se volumul teoretic, se calculează cantitatea de borax din probă:

1 000 cm³ soluție HCl........19,0686

9,99 cm³ soluție HCl x

$$x = \frac{19,0686 \cdot 9,99}{1\,000} = 0,1905 \text{ g}$$

Soluția de borax fiind exact $1 \cdot 10^{-1}$ n, cantitatea de borax existentă în 10 cm^3 soluție, luat spre analiză, este 0,1907 g. Diferența dintre cantitatea de borax reală și cea găsită în determinare este de —0,0002 g, o diferență admisă (în analiza volumetrică se admite o eroare absolută de maximum 0,0010 g). Se trage concluzia că factorul soluției de acid clorhidric este bun.

b. Determinări efectuate prin titrare cu soluția de acid clorhidric

a) *Determinarea hidroxidului de sodiu.* Proba de hidroxid ce se analizează, primită în paharul de titrare, se diluează la 25—30 cm^3, avînd grijă ca totodată să se spele și peretele interior al paharului. Se adaugă 2—3 picături de indicator (metiloranj sau roșu de metil) și se titrează cu soluție de acid clorhidric pînă la virarea culorii indicatorului (portocalie sau roză). Condițiile de titrare sînt aceleași ca și la titrarea boraxului. Măsurîndu-se volumul de soluție de acid clorhidric folosit în titrare se calculează cantitatea de hidroxid de sodiu din probă în felul următor:

1 000 cm^3 soluție HCl $1 \cdot 10^{-1}$ n . . . 4 g NaOH

$v_r \cdot F$ cm^3 soluție HCl $1 \cdot 10^{-1}$ n . . . x

$$x = \frac{4 \cdot v_r \cdot F}{1\,000} \text{ g NaOH}$$

b) *Determinarea amoniacului.* Se ia o probă din soluția de amoniac într-un pahar de titrare. Se diluează la 25—30 cm^3 și se adaugă 2—3 picături indicator (metiloranj sau roșu de metil). Se titrează, sub agitare, cu soluție de acid clorhidric cu factor stabilit, pînă la virajul indicatorului (portocaliu sau roz). Din diferența celor două citiri la biuretă se află volumul de soluție de acid clorhidric consumat pentru neutralizarea amoniacului. Cantitatea de amoniac existentă în probă se calculează astfel:

1 000 cm^3 soluție HCl $1 \cdot 10^{-1}$ n . . . 1,7 g NH_3

$v_r \cdot F$ cm^3 soluție HCl $1 \cdot 10^{-1}$ n . . . x

$$x = \frac{1{,}7 \cdot v_r \cdot F}{1\,000} \text{ g } NH_3$$

c. Prepararea unei soluții de hidroxid de sodiu aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n. Stabilirea factorului de corecție

Pentru determinarea acizilor tari și slabi, precum și a sărurilor cu hidroliză acidă se utilizează, de obicei, o soluție titrată de hidroxid de sodiu sau de potasiu. Soluția de hidroxid de sodiu sau de potasiu nu trebuie să conțină carbonat, deoarece la titrarea acizilor, acidul carbonic care rezultă poate influența rezultatele, introducînd erori în analiză. În acest sens, pentru a preveni carbonatarea soluțiilor de hidroxizi alcalini, acestea se păstrează în

sticle la care se află montate biurete și la care deschiderile pentru pătrunderea aerului, în decursul operațiilor de umplere și de evacuare a soluției, sînt prevăzute cu tuburi de calce sodată care reține dioxidul de carbon.

a) *Prepararea soluției de hidroxid de sodiu aproximativ* $\mathbf{1 \cdot 10^{-1}}$ n. Se cîntăresc la balanța tehnică 4,50—5,00 g hidroxid de sodiu granule. Hidroxidul de sodiu cîntărit se trece într-un pahar Berzelius sau într-o capsulă și se spală repede, de două ori, cu cantități mici de apă distilată. Se face această spălare pentru a înlătura pojghița de carbonat de pe suprafața granulelor. Se trece apoi hidroxidul într-o sticlă perfect curată și se dizolvă în 1 000 cm^3 apă distilată. Dacă suprafața granulelor nu este carbonatată, nu este necesară spălarea.

b) *Stabilirea factorului soluției de hidroxid de sodiu aproximativ* $1 \cdot 10^{-1}$ n se poate face, ca și în cazul precedent, utilizînd o substanță etalon (de exemplu acidul oxalic, iodatul acid de potasiu) dar mai simplu se stabilește prin titrare cu o soluție de acid clorhidric aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n cu factor cunoscut.

Pentru stabilirea factorului se procedează în felul următor: se iau în pahare de titrare probe diferite din soluția de acid clorhidric (probele se iau prin măsurarea volumelor de soluție cu biureta), se diluează cu apă distilată la 25—30 cm^3, se adaugă 4—5 picături dintr-o soluție alcoolică, 0,10% fenolftaleină. Se titrează fiecare probă cu soluția de hidroxid de sodiu pînă la virajul indicatorului de la incolor la roz persistent.

Cunoscînd volumul fiecărei probe de acid clorhidric, precum și volumul de hidroxid de sodiu consumat la fiecare titrare, se calculează factorul de corecție al soluției de hidroxid, pornind de la relația echivalenței:

$$v_{t(\mathrm{HCl})} \cdot n_{t(\mathrm{HCl})} = v_{t(\mathrm{NaOH})} \cdot n_{t(\mathrm{NaOH})}$$

$$n_{t(\mathrm{HCl})} = n_{t(\mathrm{NaOH})} = 1 \cdot 10^{-1}$$

$$v_{t(\mathrm{HCl})} = v_{r(\mathrm{HCl})} \cdot F_{(\mathrm{HCl})} \text{ și } v_{t(\mathrm{NaOH})} = v_{r(\mathrm{NaOH})} \cdot F_{(\mathrm{NaOH})}$$

$$v_{r(\mathrm{HCl})} \cdot F_{(\mathrm{HCl})} = v_{r(\mathrm{NaOH})} \cdot F_{(\mathrm{NaOH})}$$

$$F_{(\mathrm{NaOH})} = \frac{v_{r(\mathrm{HCl})} \cdot F_{(\mathrm{HCl})}}{v_{r(\mathrm{NaOH})}}$$

Se aleg cel puțin trei factori care să nu difere între ei decît cu maximum trei unități la a treia zecimală și se face media lor aritmetică. Factorul mediu rezultat va fi factorul soluției de hidroxid de sodiu.

d. Determinări efectuate prin titrare cu soluția de hidroxid de sodiu

a) *Determinarea acidului clorhidric.* Se ia o probă din soluția ce conține acid clorhidric, într-un pahar de titrare, se diluează pînă la 25—30 cm^3, spălînd peretele paharului și se adaugă 4—5 picături soluție fenolftaleină. Se titrează cu soluție de hidroxid de sodiu (cu factor cunoscut) pînă la colorarea soluției în roz. Se notează volumul soluției de hidroxid de sodiu consumat

în titrare. Cantitatea de acid clorhidric din proba ce s-a analizat se determină astfel:

$$1\,000 \text{ cm}^3 \text{ soluţie NaOH } 1 \cdot 10^{-1} \text{ n} \ldots 3,6457 \text{ g HCl}$$

$$v_{r(\mathrm{NaOH})} \cdot F_{(\mathrm{NaOH})} \text{ cm}^3 \text{ soluţie NaOH } 1 \cdot 10^{-1} \text{ n} \ldots x$$

$$x = \frac{3,6457 \cdot v_{r(\mathrm{NaOH})} \cdot F_{\mathrm{NaOH}}}{1\,000} \text{ g HCl}$$

b) *Determinarea acidului sulfuric.* Practic se procedează exact ca la titrarea soluţiei de acid clorhidric, utilizîndu-se acelaşi indicator (fenolftaleina). Calcularea cantităţii de acid sulfuric din probă se face în mod analog:

$$x = \frac{4,9000 \cdot v_{r(\mathrm{NaOH})} \cdot F_{\mathrm{NaOH}}}{1\,000} \text{ g } H_2SO_4$$

5.6.3.3. VOLUMETRIA BAZATĂ PE REACŢII REDOX

Reacţiile chimice redox sînt larg folosite în analiza volumetrică. Din numărul mare de reacţii redox existente în chimie, în determinări cantitative se aleg numai acelea care îndeplinesc următoarele condiţii:

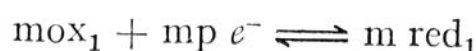
— să se deplaseze practic total în sensul dorit (să fie deci reacţii cantitative);

— să se poată sesiza uşor punctul de echivalenţă;

— să decurgă cu viteză mare, încît determinările să se efectueze într-un timp relativ scurt.

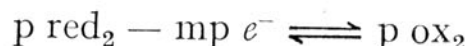
Grupa metodelor volumetrice bazate pe reacţii redox cuprinde procedee de determinare cantitativă, care se realizează prin titrarea substanţelor reducătoare cu oxidanţi şi a substanţelor oxidante cu reducători.

Reacţiile redox (de oxido-reducere) au loc prin transfer de electroni între substanţele participante la reacţie, incluzînd două cupluri (sisteme) redox simple. Unul dintre cupluri este oxidantul:



$$\mathrm{m\,ox_1} + \mathrm{mp}\, e^- \rightleftharpoons \mathrm{m\,red_1}$$

Al doilea cuplu este reducătorul:



$$\mathrm{p\,red_2} - \mathrm{mp}\, e^- \rightleftharpoons \mathrm{p\,ox_2}$$

Electronii cedaţi de sistemul reducător sînt preluaţi de sistemul oxidant, reacţia redox fiind un cuplu (sistem) redox dublu:



$$\mathrm{m\,ox_1} + \mathrm{p\,red_2} \rightleftharpoons \mathrm{m\,red_1} + \mathrm{p\,ox_2}$$

ox_1 şi ox_2 sînt formele oxidate ale sistemelor 1 şi respectiv 2;

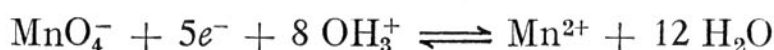
red_1 şi red_2 sînt formele reduse ale sistemelor 1 şi respectiv 2;

m şi p sînt coeficienţi stoechiometrici.

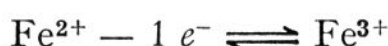
În reacția redox scrisă mai sus, ox_1 este agentul de oxidare care prin acceptare de mp electroni, cedați de sistemul reducător, red_2, trece în forma redusă a sistemului, red_1; iar agentul reducător, red_2, se transformă în forma oxidată, ox_2.

Majoritatea reacțiilor redox sînt reversibile, decurg după un echilibru dinamic a cărui deplasare într-un sens sau altul depinde atît de natura celor două sisteme redox simple, cît și de condițiile de lucru.

Într-o titrare redox, sistemul analizat poate fi oxidant sau reducător, iar ca titrant se va alege un sistem reducător sau oxidant. Ca în oricare altă metodă volumetrică și în titrimetria redox se adaugă soluție reactiv (titrant) în cantitate echivalentă. Acest moment al titrării se numește punct (moment) de echivalență. Exemple de sisteme redox simple:



$$MnO_4^- + 5e^- + 8\ OH_3^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12\ H_2O$$



$$Fe^{2+} - 1\ e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$$

Reacția redox:



$$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ OH_3^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 12\ H_2O$$

Momentul echivalenței se poate indica chimic (vizual) și fizico-chimic (instrumental). Se va prezenta numai indicarea chimică. Acest mod de indicare poate fi realizat în mai multe feluri:

— Unul dintre participanții la reacție este o substanță colorată ce funcționează ca indicator, de exemplu, soluția de permanganat de potasiu.

— Cu ajutorul unor substanțe chimice care reacționează într-un mod specific cu unul dintre participanții la reacție, conducînd la un produs colorat; de exemplu, culoarea albastră a compusului amidon-iod.

— Prin întrebuințarea indicatorilor, sisteme redox, la care cele două forme (oxidată și redusă) prezintă constituții structurale și culori diferite; de exemplu, difenilamina, benzidina.

Exerciții

1. Cîți cm³ de soluție de permanganat de potasiu $1 \cdot 10^{-1}$ n sînt necesari pentru a oxida ionii de Fe (II) din 0,2130 g minereu ce conține 20,00% fer? Se lucrează în mediu puternic acid. $A_{Fe} = 55,85$; $M_{KMnO_4} = 158,04$.

R. 7,63 cm³

2. La titrarea unei probe de 0,1575 g acid oxalic cristalizat s-au consumat 12,50 cm³ de soluție permanganat de potasiu. Care este normalitatea și titrul soluției de permanganat de potasiu? Se lucrează în mediu puternic acid. $M_{KMnO_4} = 158,04$; $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126$

R. $2 \cdot 10^{-1}$ n; $6,3 \cdot 10^{-3}$ g/cm³

3. S-a luat o probă de 0,4120 g material ce conține acid oxalic, oxalat acid de sodiu și impurități inerte. După dizolvare s-a titrat cu 15,92 cm³ de soluție de hidroxid de sodiu aproximativ $2 \cdot 10^{-1}$ n (cu factor de corecție 1,0050). Aceeași cantitate a fost titrată cu 46,75 cm³ de soluție de perman-

ganat de potasiu aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n cu factor de corecție 0,9412. Să se calculeze procentele în acid oxalic și de oxalat acid de sodiu din materialul analizat.

R. 30,58%; 32,62%

4. 5 milioni - g Fe^{2+} sînt dizolvați în 50 cm³ soluție și titrați cu o soluție de Ce^{4+} de concentrație $1 \cdot 10^{-1}$ n. Să se calculeze concentrația la punctul de echivalență a ionilor Fe^{3+} și Ce^{3+}.

R. $5 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$

5. Să se calculeze normalitatea unei soluții de dicromat de potasiu, știind că pentru oxidarea a 10,1800 g iodură de potasiu sînt necesari 50 cm³ din soluția de dicromat de potasiu. $M_{KI} = 166$; $M_{K_2Cr_2O_7} = 294$.

R. 1,23 n

6. La o soluție de iodură de potasiu s-au adăugat 15 cm³ dintr-o soluție de dicromat de potasiu $1 \cdot 10^{-1}$ n. Iodul pus în libertate, după acidulare, a fost titrat cu 8,20 cm³ dintr-o soluție de tiosulfat de sodiu. Care este normalitatea soluției de tiosulfat? $M_{K_2Cr_2O_7} = 294$; $M_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248$.

R. $1,83 \cdot 10^{-1}$ n

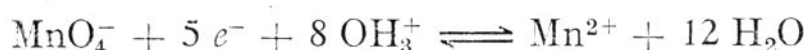
7. O probă de 0,5500 g substanță ce conține ioni de Fe (II) și de Fe (III) se dizolvă și se aduce la balon cotat de 250 cm³. Se ia o probă de 100 cm³ și se titrează cu o soluție de permanganat de potasiu aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n, cu factor de corecție egal cu 0,9505, din care se consumă 20 cm³. Ce procent în Fe (II) a conținut proba?

R. 48,26%

5.6.3.4. LUCRĂRI DE LABORATOR

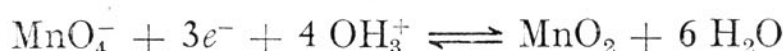
a. **Prepararea unei soluții de permanganat de potasiu aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n. Stabilirea factorului de corecție**

Permanganatul de potasiu este un oxidant puternic; potențialul redox al sistemelor permanganat variază în funcție de *p*H-ul mediului. Astfel, în mediu puternic acid, la *p*H = 0,00, reacția de oxidare cu permanganat decurge după cum urmează:



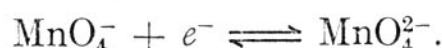
$$MnO_4^- + 5\,e^- + 8\,OH_3^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12\,H_2O$$

În mediu slab acid sau neutru, reacția de oxidare cu permanganat este următoarea:



$$MnO_4^- + 3e^- + 4\,OH_3^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 6\,H_2O$$

În mediu bazic, puterea oxidantă a permanganatului de potasiu scade.



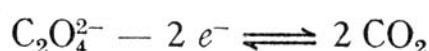
$$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}.$$

a) *Prepararea soluției de permanganat de potasiu aproximativ* $1 \cdot 10^{-1}$ n. Nu se poate prepara o soluție etalon de permanganat de potasiu, deoarece soluția obținută nu este stabilă și se prepară o soluție de concentrație aproximativă, care se lasă un timp pentru a se stabiliza. Dacă se lucrează cu soluția de permanganat în mediu puternic acid, echivalentul-gram va fi 158/5 =

Pentru a prepara un litru de soluție aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n, se va balanța tehnică o cantitate de permanganat de potasiu ceva mai ...cît cea calculată, și anume 3,20 g. Se trece substanța cîntărită de pe ...ticla de ceas într-o sticlă curată, de culoare închisă, completînd pînă la 1 000 cm^3 cu apă distilată. Se lasă să stea la întuneric pentru stabilizare 7—8 zile.

Soluția se păstrează în sticle de culoare închisă și la întuneric, deoarece lumina catalizează descompunerea permanganatului. Diversele substanțe organice (grăsimile), microorganismele etc. reduc cu ușurință permanganatul de potasiu la dioxid de mangan și de aceea vasele trebuie să fie foarte bine spălate cu amestec oxidant (dicromat de potasiu + acid sulfuric concentrat). Dacă după 7—8 zile se observă în sticlă o depunere de dioxid de mangan, este necesar să se filtreze soluția printr-un creuzet cu masă filtrantă. Stabilitatea soluțiilor de permanganat scade odată cu creșterea temperaturii și de aceea sînt păstrate la temperatura camerei.

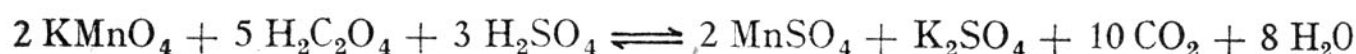
b) *Stabilirea factorului soluției de permanganat de potasiu* se face cu ajutorul substanțelor etalon, cum sînt: acidul oxalic, oxalatul de sodiu, sulfatul dublu de fer (II) și de amoniu (sarea Mohr), trioxidul de arsen etc. În cele ce urmează se va prezenta stabilirea factorului soluției de permanganat de potasiu cu acid oxalic. Acidul oxalic funcționează ca reducător, conform reacției:



$$C_2O_4^{2-} - 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,CO_2$$

Echivalentul-gram al acidului oxalic se obține prin împărțirea molului de acid oxalic ($H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$) la doi: echiv-g = 126,06 g/2 = 63,03 g.

Reacția dintre permanganatul de potasiu și acidul oxalic, în mediu puternic acid, este următoarea:



$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2C_2O_4 + 3\,H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

Produșii rezultați în urma reacției sînt incolori.

Modul de lucru. Se cîntăresc la balanța analitică diferite cantități (cuprinse între 0,0500—0,1500 g) de acid oxalic, care se trec în pahare de titrare. Se dizolvă fiecare probă în 25—30 cm^3 apă distilată. Se acidulează soluția, adăugîndu-se 15 cm^3 acid sulfuric 20%. Se încălzește paharul cu soluția de acid oxalic pînă la aproximativ 80°C și se titrează cu soluție de permanganat dintr-o biuretă cu robinet. Biureta a fost în prealabil bine spălată și limpezită de 2—3 ori cu cîte 4—6 cm^3 soluție de permanganat. La începutul titrării viteza de reacție este mică și de aceea soluția trebuie agitată puternic pentru dispariția culorii permanganatului. Odată cu apariția ionilor Mn^{2+}, oxidarea decurge cu viteză mare și titrarea se desfășoară în mod obișnuit.

Drept indicator se folosește chiar soluția de permanganat. Se adaugă titrant, pînă ce un mic exces de soluție de permanganat de potasiu va colora soluția în roz persistent.

Dacă în decursul titrării apare precipitat de dioxid de mangan înseamnă că soluția nu este suficient de acidă și se mai adaugă acid sulfuric. Volumul

obținut prin diferența celor două citiri la biuretă este volumul de soluție de permanganat de potasiu de concentrație aproximativă (v_r) folosit la titrare. Să presupunem $v_r = 12{,}35$ cm³. Factorul de corecție al soluției de permanganat de potasiu se calculează după relația generală: $F = \frac{v_t}{v_r}$.

Dacă, de exemplu, s-au cîntărit 0,0791 g acid oxalic, volumul teoretic (v_t) de soluție de permanganat de potasiu se calculează astfel:

6,303 g $H_2C_2O_4$ sînt titrate de 1 000 cm³ soluție $KMnO_4$ $1 \cdot 10^{-1}$ n

0,0791 g $H_2C_2O_4$ sînt titrate de x cm³

$$x = \frac{1\,000 \cdot 0{,}0791}{6{,}303} = 12{,}55 \text{ cm}^3$$

$$F = \frac{12{,}55}{12{,}35} = 1{,}0162$$

Se determină în același mod mai multe valori pentru factor și se aleg dintre ele minimum trei care să difere cu cel mult trei unități la a treia zecimală. Se face media celor trei valori, obținîndu-se factorul mediu. Cu acest factor se vor corecta valorile volumelor de soluție de permanganat de potasiu folosite în titrări.

b. **Determinări cu soluția de permanganat de potasiu, în mediu puternic acid**

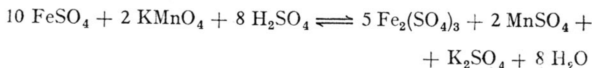
a) *Determinarea acidului oxalic.* Se ia probă prin cîntărire (dacă substanța este solidă) sau cu biureta (dacă substanța de află în soluție) într-un pahar de titrare și apoi se procedează întocmai ca și la determinarea factorului soluției de permanganat de potasiu. Rezultatul se calculează în felul următor:

1 000 cm³ soluție $KMnO_4$ $1 \cdot 10^{-1}$ n ...... 6,303 g $H_2C_2O_4$

$v_{r(KMnO_4)} \cdot F_{(KMnO_4)}$ x

$$x = \frac{6{,}303 \cdot v_r \cdot F}{1\,000} \text{ g } H_2C_2O_4$$

b) *Determinarea fierului (II).* Reacția redox are loc în mediu acid:



$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 \rightleftharpoons 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$$

Se ia proba (sare de fer divalent solidă sau în soluție), se diluează la 30—40 cm³, se adaugă 15 cm³ de soluție de acid sulfuric 20% sau 2 cm³ de acid sulfuric 98% și se încălzește la 70—80°C.

Se titrează soluția caldă cu soluția de permanganat de potasiu pînă la culoarea roz persistent.

Se măsoară volumul de soluție folosit la titrare (v_r). Calculul se face în modul următor:

$$1\,000 \text{ cm}^3 \text{ soluție } KMnO_4 \ 1 \cdot 10^{-1} \text{ n} \ldots\ldots 5,585 \text{ g Fe (II)}$$

$$v_{r(KMnO_4)} \cdot F_{(KMnO_4)} \ldots\ldots \qquad x$$



$$x = \frac{5,585 \cdot v_{r(KMnO_4)} \cdot F_{(KMnO_4)}}{1\,000} \text{ g Fe (II)}$$

c. Dicromatometria

Soluția de dicromat de potasiu în mediu acid funcționează ca un oxidant puternic, după următoarea reacție:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14\,OH_3^+ \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 21\,H_2O$$

Echivalentul dicromatului de potasiu în această reacție se calculează împărțind masa moleculară la șase (numărul electronilor transferați). Echivalentul dicromatului de potasiu în această reacție este 49,032.

În funcție de *p*H-ul soluției, reacția de mai sus poate fi deplasată într-un sens sau altul. Astfel, în mediu acid este favorizată reacția de reducere a dicromatului, în timp ce în mediu alacalin este favorizată reacția de oxidare a Cr^{3+}. Deoarece în soluții cu $pH > 2$, viteza reacției de reducere a dicromatului de potasiu este mică, titrările cu dicromat se efectuează în mediu puternic acid ($pH = 0,00$).

Metoda titrării cu dicromat de potasiu prezintă unele avantaje față de permanganatometrie:

— soluția se prepară repede și foarte simplu, dicromatul de potasiu fiind substanță etalon;

— soluția își păstrează titrul constant un timp îndelungat, fiind stabilă față de agenții atmosferici;

— titrările cu dicromat de potasiu se pot face și în mediu de cloruri și de acid clorhidric.

Sfîrșitul titrării în dicromatometrie se observă cu indicatori redox, cum sînt: difenilamina, benzidina, acidul difenilaminosulfonic, difenilbenzidina, o-dianizidina, naftidina etc.

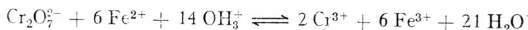
a) *Prepararea soluției de dicromat de potasiu și stabilirea factorului.* Dicromatul de potasiu este o substanță etalon și de aceea se obține o soluție de concentrație exactă prin cîntărirea la balanța analitică a cantității calculate de dicromat de potasiu pentru un anumit volum. Se trece cu grijă substanța de pe sticla de ceas sau din paharul în care s-a făcut cîntărirea într-un balon cotat și se aduce la semn cu apă distilată. Substanța în prealabil a fost uscată și mojarată.

Atunci cînd sînt necesare volume mari de soluție, se prepară o soluție de concentrație aproximativă la care se determină factorul de corecție. Pentru stabilirea factorului unei soluții de dicromat de potasiu se utilizează diverse

substanțe etalon cu caracter reducător, cum sînt: sulfatul de fer (II), sarea Mohr, iodura de potasiu etc.

— *Cu sare Mohr* — $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Dicromatul de potasiu în mediu de acid sulfuric sau de acid clorhidric oxidează cationul Fe^{2+} din sarea Mohr la Fe^{3+}, după următoarea reacție:



$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,OH_3^+ \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 21\,H_2O$$

Modul de lucru. Se iau probe cuprinse între 0,0750—0,2000 g de sare Mohr în pahare de titrare. Se dizolvă fiecare probă în 25—30 cm³ apă distilată. Se adaugă 10—15 cm³ soluție de acid sulfuric 20,00 % și 5 cm³ acid fosforic (soluție 85,00 %). Se titrează cu soluția de dicromat de potasiu în prezență de indicator (4—5 picături de soluție de difenilamină 0,10 % în acid sulfuric concentrat sau 5—6 picături de soluție apoasă de acid difenilaminosulfonic 0,50 %) pînă la virajul indicatorului (albastru în cazul difenilaminei și violet cînd se utilizează acidul difenilaminosulfonic).

Acidul fosforic se adaugă pentru complexarea ionilor de fer (III).

Din cantitatea de sare Mohr se calculează volumul teoretic, iar prin titrare se află volumul real. Raportul dintre volumul teoretic și volumul real este valoarea factorului de corecție (F).

Dacă s-au cîntărit, de exemplu, 0,0784 g de sare Mohr (echiv-g = 391,85 g), volumul teoretic (v_t) al soluției de dicromat de potasiu se calculează din relația stoechiometrică:

39,1850 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ...... 1 000 cm³ sol. $K_2Cr_2O_7$ $1 \cdot 10^{-1}$ n

0,0784 g ...... v_t

$$v_t = \frac{0,0784 \cdot 1000}{39,1850} = 2 \text{ cm}^3$$

Presupunînd că pentru titrare s-au folosit 2,22 cm³, valoarea factorului de corecție este: $F = \frac{2}{2,22} = 0,9009$

În același mod se determină mai multe valori pentru factor și se aleg dintre ele minimum trei valori care să nu difere cu mai mult de trei unități la a treia zecimală. Factorul mediu se obține făcînd media aritmetică a celor trei valori.

În mod asemănător se poate stabili titrul și normalitatea soluției de dicromat de potasiu:

$$T = \frac{0,0784 \cdot 49,032}{391,85 \cdot 2,22} = 0,0044 \text{ g/cm}^3$$

$$n = \frac{1000 \cdot 0,0784}{391,85 \cdot 2,22} = 0,09 \text{ echiv-g} \cdot l^{-1}$$

b) *Determinări cu soluția de dicromat de potasiu.* Se pot determina direct ionii: Fe^{2+} utilizînd ca indicator difenilamina; Sn^{2+}, Cu^{+} în prezență de difenilamină. U(IV), Mo(V), hidrochinona, tioureea etc. se pot determina, de asemenea, prin titrare cu soluție de dicromat de potasiu.

Utilizînd metode indirecte se pot titra: alcoolii metilic și etilic, glicerina, acidul lactic, acidul tartric etc.

d. **Iodometria**

Sistemul redox iod-iodură acționează după reacția:



$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\,I^- \;(pH,\ 0{,}00-7{,}00)$$

Soluția de iod se prepară prin dizolvarea iodului în soluție de iodură de potasiu.

Reacția de mai sus decurge de la stînga la dreapta, atunci cînd iodul oxidează substanțe reducătoare, ca: acidul sulfuros și sulfiții, tiosulfații, hidrogenul sulfurat și sulfurile, staniul (II), arseniții, acidul cianhidric și cianurile, aldehida formică, acetona etc.

Reacția decurge de la dreapta la stînga, atunci cînd oxidanți mai puternici decît iodul vor oxida anionul I^- punînd în libertate I_2. Se determină, astfel, permanganații, dicromații, bromații, iodații, halogenii, apa oxigenată, dioxidul de mangan, cationii: Ce^{4+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} etc.

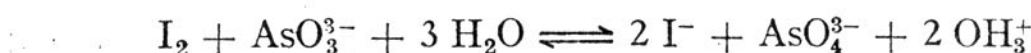
Indicatorul cel mai întrebuințat în iodometrie este amidonul. Acesta cu iodul, în prezență de iodură și de apă, formează un compus intens colorat în albastru.

a) *Prepararea soluției de iod și stabilirea factorului de corecție.* O soluție de iod de concentrație cunoscută se poate obține prin cîntărirea exactă la balanță analitică a unei cantități dorite (de exemplu, 12,6904 g pentru un litru de soluție $1 \cdot 10^{-1}$ n) de iod pur (obținut prin sublimarea repetată a iodului brut). Pentru cîntărire se folosesc tubușoare speciale cu dop șlefuit Iodul cîntărit este trecut cantitativ într-un balon cotat de un litru, care conține o soluție concentrată de iodură de potasiu. Se agită pentru dizolvarea iodului și apoi se completează pînă la semnul balonului cu apă distilată.

Pentru soluțiile de iod de concentrație necunoscută sau aproximativă se stabilește factorul de corecție utilizînd o substanță reducătoare (trioxid de arsen, tiosulfat de sodiu, sulfat de hidrazină etc.).

— *Cu trioxid de arsen*

Trioxidul de arsen reacționează cu iodul în soluție alcalină, după reacția:



$$I_2 + AsO_3^{3-} + 3\,H_2O \rightleftharpoons 2\,I^- + AsO_4^{3-} + 2\,OH_3^+$$

Reacția este reversibilă și pentru deplasarea echilibrului spre partea dreaptă este necesar ca pH-ul soluției să fie cuprins între 5 și 9. Pentru realizarea valorii de pH indicate se adaugă în soluție carbonat acid de sodiu.

Echivalentul iodului este 126,90, iar al trioxidului de arsen este 49,46.

Modul de lucru. Se cîntăresc 0,1000—0,2000 g trioxid de arsen în pahare de titrare. Fiecare probă se dizolvă în cît mai puțină soluție concentrată de

carbonat neutru de sodiu (numai pînă la dizolvare prin agitare). Se adaugă, apoi, cu grijă, soluție diluată de acid sulfuric sau de acid clorhidric pînă ce excesul de carbonat este neutralizat, după care se adaugă 1—2 g de carbonat acid de sodiu și se titrează cu soluție de iod, în prezență de amidon (indicator) pînă la culoarea albastru persistent.

Se calculează volumul teoretic de soluție de iod corespunzător cantității de trioxid de arsen, iar prin titrare se află volumul real.

$$F = \frac{v_t}{v_r}$$

b) *Determinări cu soluția de iod*

Determinarea arseniților se face în modul arătat mai sus, la stabilirea factorului de corecție.

Cantitatea de arsenit se calculează după relația de mai jos, atunci cînd soluția de iod este aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n:

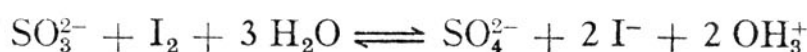
$$\text{g arsenit} = \frac{v \cdot F \cdot \text{echiv}_{\text{arsenit}}}{10\,000}$$

Determinarea stibiului. La soluția ce conține ionii SbO_3^{3-} se adaugă 1—2 g carbonat acid de sodiu și se agită pînă la dizolvare. După ce se adaugă 5 picături de soluție de amidon 1,00%, se titrează cu soluția de iod pînă la culoarea albastră.

Cantitatea de stibiu se calculează după relația:

$$\text{g stibiu} = \frac{v \cdot F \cdot \text{echiv}_{\text{Sb}}}{10\,000}$$

Determinarea acidului sulfuros și a sulfiților. Iodul oxidează acidul sulfuros și sulfiții conform reacției:

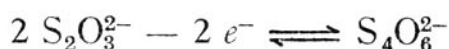


$$SO_3^{2-} + I_2 + 3\,H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2\,I^- + 2\,OH_3^+$$

Deoarece această reacție induce oxidarea ionului SO_3^{2-} cu oxigenul din aer, mersul titrării are loc invers. Se măsoară exact un volum din soluția de iod și se titrează cu soluția de acid sulfuros sau de sulfit pînă la decolorarea soluției de iod (amidonul se adaugă spre sfîrșitul titrării). Cînd se determină sulfiți se va acidula soluția de iod, deoarece, prin hidroliza sulfiților, soluția are un caracter puternic alcalin.

e. **Prepararea soluției de tiosulfat de sodiu și stabilirea factorului de corecție**

Tiosulfatul de sodiu ($Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$) nu este substanță etalon și de aceea se prepară soluții de concentrații aproximative. Tiosulfatul de sodiu este o substanță cu caracter reducător, conform reacției:



$$2\,S_2O_3^{2-} - 2\,e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$$

Echivalentul tiosulfatului de sodiu în această reacție se obține prin împărțirea masei moleculare la 1, deoarece o moleculă de tiosulfat cedează un singur electron (echiv = 248,182).

Pentru a prepara un litru de soluție aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n se cîntăresc 25 g tiosulfat de sodiu la o balanță tehnică, se dizolvă și se aduce la un litru cu apă fiartă și răcită (pentru eliminarea oxigenului și a dioxidului de carbon). Pentru conservarea soluției se adaugă 0,2 g carbonat de sodiu, sau 0,01 g HgI_2, sau 0,1 g $Hg(CN)_2$, sau 0,5 g KF la un litru de soluție.

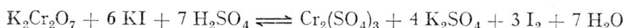
Soluția se lasă pentru stabilizare (mai ales dacă nu s-a preparat cu apă fiartă) cîteva zile (2—3).

Factorul de corecție al soluției de tiosulfat de sodiu se poate stabili cu: dicromat de potasiu, iodat acid de potasiu, bromat de potasiu, fericianură de potasiu, permanganat de potasiu.

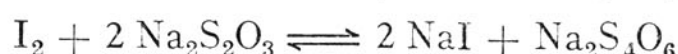
— *Cu dicromat de potasiu*

Se cîntăresc în pahare de titrare cantități variabile (0,0500—0,1000 g) de dicromat de potasiu, care se dizolvă în circa 25—30 cm³ apă distilată. Se adaugă 1—2 g iodură de potasiu și aproximativ 10 cm³ de soluție de acid sulfuric 20,00%. Se titrează cu soluția de tiosulfat agitînd paharul pînă ce colorația soluției devine galbenă. După aceea se adaugă amidon (5 picături soluție apoasă 1,00%) și se titrează în continuare cu soluția de tiosulfat pînă la dispariția culorii albastre. Soluția la echivalență are culoarea verde-cenușiu datorită ionilor de Cr (III).

Reacțiile sînt următoarele:



$$K_2Cr_2O_7 + 6\,KI + 7\,H_2SO_4 \rightleftharpoons Cr_2(SO_4)_3 + 4\,K_2SO_4 + 3\,I_2 + 7\,H_2O$$



$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2\,NaI + Na_2S_4O_6$$

Volumul teoretic de soluție de tiosulfat de sodiu se calculează, ca și în cazurile precedente, din cantitatea de dicromat de potasiu cîntărită, iar volumul real se află din titrare. Raportînd volumul teoretic la volumul real se calculează factorul de corecție. Se determină mai multe valori pentru factor, din care se aleg minimum trei valori foarte apropiate și se calculează factorul de corecție mediu.

Soluția de tiosulfat de sodiu servește la determinarea substanțelor cu caracter oxidant.

f. **Determinări cu soluția de tiosulfat de sodiu**

a) *Determinarea dicromatului de potasiu* se efectuează întocmai ca și la determinarea factorului de corecție al soluției de tiosulfat de sodiu.

Cantitatea de dicromat de potasiu se calculează după relația:

$$g\ K_2Cr_2O_7 = \frac{v \cdot F \cdot \text{echiv}_{K_2Cr_2O_7}}{10\ 000}$$

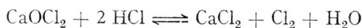
b) *Determinarea permanganatului de potasiu.* Se introduce în paharul de titrare un gram de iodură de potasiu care se dizolvă în puțină apă, se adaugă

soluție de permanganat de potasiu și aproximativ 10 cm³ de soluție de acid sulfuric 20,00%. Se separă iodul, se diluează la 75—100 cm³ cu apă distilată și se titrează iodul cu soluție de tiosulfat de sodiu pînă la culoare galbenă. Se adaugă 1 cm³ soluție de amidon (1,00% în apă) și se continuă titrarea pînă la decolorarea soluției.

Cantitatea de permanganat de potasiu se calculează după relația:

$$g\ KMnO_4 = \frac{v \cdot F \cdot echiv_{KMnO_4}}{10\,000}$$

c) *Determinarea clorului activ din clorura de var.* Metoda se bazează pe proprietatea clorului de a deplasa iodul din iodura de potasiu, conform reacțiilor:



$$CaOCl_2 + 2\,HCl \rightleftharpoons CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$



$$Cl_2 + 2\,KI \rightleftharpoons I_2 + 2\,KCl$$

Iodul rezultat se titrează cu tiosulfat de sodiu. Se cîntăresc exact circa 5 g clorură de var, se dizolvă într-un litru de apă, la balon cotat. După omogenizare se iau exact, cu biureta, 20—30 cm³, se adaugă 1—2 grame iodură de potasiu dizolvate în 10 cm³ apă distilată, se acidulează pînă la $pH \approx 3$, cu soluție de acid acetic 10,00% și se titrează cu soluție de tiosulfat cu factor cunoscut. Se utilizează ca indicator soluție de amidon în apă.

Cantitatea de clor activ se calculează după relația:

$$g\ Cl_2 = \frac{v \cdot F \cdot echiv_{Cl_2}}{10\,000}$$

În același mod se pot determina hipocloriții, apa de clor etc.

5.6.3.5. VOLUMETRIA BAZATĂ PE REACȚII DE PRECIPITARE

Analiza volumetrică utilizează reacțiile cu formare de precipitate pentru determinarea cantitativă a diverșilor constituenți, de regulă ioni. Reacțiile de precipitare, pentru a putea fi folosite la determinări prin titrare, trebuie să îndeplinească o serie de condiții, cum sînt:

— precipitatele să fie practic insolubile;

— precipitarea să aibă loc rapid;

— rezultatele analizei să nu fie denaturate, datorită efectelor secundare, de adsorbție de ioni străini la suprafața precipitatelor;

— precipitatele să prezinte compoziții chimice definite exact;

— să existe posibilitatea determinării precise a punctului de echivalență.

Factorul care guvernează desfășurarea completă a unei reacții de precipitare este solubilitatea precipitatului. Cu cît un precipitat este mai greu solubil, cu atît reacția de precipitare este mai completă la punctul de echivalență și astfel va rezulta o variație mai mare a concentrației ionilor în acest moment al titrării.

O altă problemă importantă pe care o ridică titrările bazate pe reacții de precipitare este aceea a sesizării corecte a momentului de echivalență. În acest scop se utilizează atît indicarea chimică (vizuală) cu ajutorul indicatorilor, cît și indicarea instrumentală. Dintre indicatorii chimici, cei mai utilizați sînt:

— indicatori de adsorbție (fluoresceina, eozina etc.);

— indicatori reactivi ai ionilor participanți la reacția de precipitare, care formează precipitate sau complecși colorați cu unul dintre acești ioni (cromatul de potasiu la titrări cu azotat de argint, sau o sare de fer trivalent la titrări cu ionul tiocianat).

În afară de aceste două grupe de indicatori, în anumite titrări mai pot fi folosiți și unii indicatori redox sau acido-bazici.

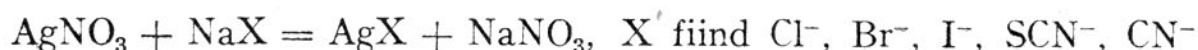
Dintre metodele volumetrice bazate pe reacții de precipitare cele mai utilizate sînt acelea care conduc la formarea halogenurilor de argint.

5.6.3.6. LUCRĂRI DE LABORATOR

a. **Prepararea unei soluții de azotat de argint $1 \cdot 10^{-1}$n**

Azotatul de argint este substanță etalon și, dacă este pur, se prepară o soluție de normalitate exactă. Azotatul de argint comercial se purifică prin recristalizări (3—4) din soluție acidulată cu acid azotic. Pentru îndepărtarea apei se usucă la temperaturi cuprinse între 150—208°C, pînă ce masa rămîne constantă.

Reacția de bază în titrările cu azotat de argint a anionilor de tipul X^- este următoarea:



$AgNO_3 + NaX = AgX + NaNO_3$, X fiind Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CN^-

Echivalentul azotatului de argint reprezintă masa lui moleculară (169,875).

Pentru a prepara un litru de soluție de azotat de argint $1 \cdot 10^{-1}$n se cîntăresc pe o sticlă de ceas sau într-un pahar mic, la balanța analitică, 16,9875 g azotat de argint, care se trec cantitativ într-un balon cotat de un litru; se aduce la semn cu apă distilată.

Pentru a prepara o soluție de azotat de argint, pornind de la argint metalic, se cîntărește la balanța analitică, într-un pahar Berzelius, cantitatea de argint pur necesară obținerii unui anumit volum de soluție de concentrație dată. Se adaugă pentru dizolvare acid azotic (ρ = 1,20 g/cm³). Se încălzește pe baie de apă pînă aproape la uscare pentru a se îndepărta oxizii de azot. Se răcește și se reia reziduul cu apă, trecîndu-se apoi cantitativ într-un balon cotat de volum corespunzător; completarea la semn se face cu apă distilată.

Factorul soluției este 1, iar titrul este 0,01699 g/cm³.

Soluțiile de azotat de argint se păstrează în sticle de culoare închisă, la întuneric.

b. **Determinări cu soluția de azotat de argint**

a) *Determinarea anionului* Cl^-. Se titrează soluția de analizat, sub agitare puternică, cu soluție standard de azotat de argint în prezență de cromat de potasiu (indicator). Se adaugă la soluția de analizat circa 1 cm^3 de soluție de cromat de potasiu 5,00% (în apă). Precipită întîi clorura de argint albă, iar după ce ionii Cl^- s-au epuizat, prima picătură de azotat de argint în exces precipită cu cromatul de potasiu un precipitat roșu-cărămiziu de cromat de argint, indicînd astfel sfîrșitul titrării. Reacțiile sînt următoarele:



$$NaCl + AgNO_3 \rightleftharpoons AgCl + NaNO_3$$



$$2\,AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons Ag_2CrO_4 + 2\,KNO_3$$

$$P_{s(AgCl)} = 1 \cdot 10^{-10} \quad \text{și} \quad S_{(AgCl)} = 1 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$P_{s(Ag_2CrO_4)} = 2 \cdot 10^{-12} \quad \text{și} \quad S_{(Ag_2CrO_4)} = 8 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$$

Solubilitatea cromatului de argint fiind mai mare decît a clorurii de argint se vor titra la început ionii Cl^-. Cromatul de potasiu va reacționa cu azotatul de argint după ce anionii Cl^- au precipitat practic total, la adăugarea unui mic exces de soluție de azotat de argint. Diferența dintre solubilitățile celor două precipitate (clorura de argint și cromatul de argint) nu este mare și de aceea punctul final al titrării se va afla imediat după punctul de echivalență.

Calcularea rezultatului se face în modul următor:

1 000 cm^3 soluție $AgNO_3$ $1 \cdot 10^{-1}$n........3,5457 g Cl^-

v cm^3 „ „ „ .... x g Cl^-

$$x \text{ g } Cl^- = \frac{v \cdot 3{,}5457}{1\,000}$$

b) *Determinarea anionului* I^-, *utilizînd ca indicator fluoresceina.* Se măsoară exact un anumit volum din soluția de analizat, ce conține anionul I^-, într-un pahar de titrare. Se diluează la aproximativ 30—40 cm^3 cu apă distilată, avînd grijă să se spele paharul. Se adaugă 3—4 picături de soluție 1,00% de fluoresceină în alcool. Se titrează cu soluție de azotat de argint $1 \cdot 10^{-1}$ n, agitînd puternic paharul pînă cînd precipitatul de iodură de argint se colorează brusc în roz. Cantitatea de anioni I^- se calculează astfel:

$$\text{g } I^- = \frac{v \cdot 12{,}6904}{1\,000}$$

Exerciții

1. Ce volum de soluție de azotat de argint $5 \cdot 10^{-2}$ n se consumă pentru titrarea a 15,50 cm^3 soluție de clorură de potasiu $1 \cdot 10^{-1}$ n?

R. 31 cm^3

2. Se dizolvă o anumită cantitate de clorură de sodiu în apă, aducîndu-se volumul soluției la 500 cm³. Se iau 10 cm³ din această soluție și se titrează cu o soluție standard de azotat de argint $1 \cdot 10^{-1}$ n, consumîndu-se 6,35 cm³. Ce cantitate de clorură de sodiu a fost dizolvată? $M_{NaCl} = 58{,}437$

R. 1,8554 g

3. S-au preparat 250 cm³ soluție de iodură de potasiu dizolvîndu-se 4,5000 g substanță. Din această soluție se iau în paharul de titrare 20,00 cm³ care sînt titrați cu 21,00 cm³ soluție de azotat de argint $1 \cdot 10^{-1}$ n. Să se calculeze conținutul procentual de iodură de potasiu din substanța impură dizolvată. $M_{KI} = 166$.

R. 96,83%

4. Pentru titrarea unei probe ce conține tiocianat de potasiu s-au consumat 13,60 cm³ soluție de azotat de argint $2 \cdot 10^{-2}$ m. Să se calculeze cantitatea de tiocianat de potasiu. $M_{KSCN} = 97$.

R. 0,0264 g

5. O probă de 0,1000 g ce conține cianură de sodiu și cianură de potasiu a fost titrată, după dizolvare, cu 20,00 cm³ dintr-o soluție de azotat de argint $8 \cdot 10^{-2}$ n. Să se calculeze conținutul procentual al probei în cei doi componenți. $M_{NaCN} = 49$; $M_{KCN} = 65$

R. 12,25%; 87,75%

6. La titrarea unei soluții de clorură de sodiu $1 \cdot 10^{-1}$ m cu o soluție de azotat de argint s-a întrebuințat ca indicator o soluție de cromat de sodiu 7,00% ($\rho = 1{,}20$ g/cm³). Ce volum de soluție indicator trebuie să se adauge la proba de analiză, încît precipitatul brun de cromat de argint să se formeze la momentul de echivalență al titrării? Volumul final al probei este de 100 cm³ · $M_{Na_2CrO_4} = 162$; $P_{s(AgCl)} = 1 \cdot 10^{-10}$; $P_{s(Ag_2CrO_4)} = 2 \cdot 10^{-12}$

R. 3,86 cm³

5.6.3.7. VOLUMETRIA BAZATĂ PE REACȚII CU FORMARE DE COMPLECȘI

Reacțiile de complexare sînt foarte utilizate în analiza cantitativă pentru determinarea ionilor. În analiza volumetrică se selecționează acele reacții de complexare pentru care echilibrele de formare ale complecșilor decurg practic total (formare de complecși stabili) și pentru care se pot găsi posibilități de indicare a momentului de echivalență.

Titrarea complexometrică, în funcție de agenții complexanți, cuprinde:

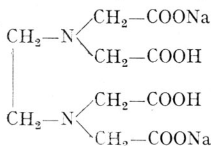
— metode care utilizează reacții cu formarea complecșilor în trepte;

— metode care utilizează reacții cu formare de complecși chelați (complexul se formează într-o singură treaptă).

Metodele din prima grupă au aplicații din ce în ce mai reduse. Din grupa metodelor chelatometrice, o întrebuințare largă au căpătat metodele complexonometrice care folosesc ca titranți soluții de complexoni.

Complexonii sînt acizi amino-policarboxilici și formează cu majoritatea cationilor săruri stabile, numite complexonați. Majoritatea complexonaților

sînt incolori. În prezent se cunoaşte un număr foarte mare de complexoni, dar cel mai utilizat dintre ei este complexonul III (sarea disodică a acidului etilen-diamino-tetraacetic) notat prescurtat EDTA. Are următoarea structură:



notat în formă generală: Na_2H_2Y sau H_2Y^{2-}

Denumirile comerciale ale complexonului III sînt: versen, versenat de sodiu, chelaton, trilon B etc. Acesta formează cu ionii metalici divalenţi, trivalenţi şi tetravalenţi complexonaţi solubili şi stabili, conform reacţiilor:



$$M^{2+} + H_2Y^{2-} + 2\,H_2O \rightleftharpoons MY^{2-} + 2\,OH_3^+$$

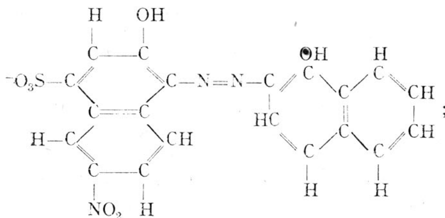


$$M^{3+} + H_2Y^{2-} + 2\,H_2O \rightleftharpoons MY^{-} + 2\,OH_3^+$$

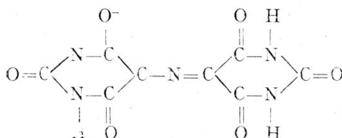


$$M^{4+} + H_2Y^{2-} + 2\,H_2O \rightleftharpoons MY + 2\,OH_3^+$$

Indicarea momentului de echivalenţă se face chimic (vizual) şi fizico-chimic (instrumental). Dintre indicatorii, substanţe chimice, se cunosc o serie de coloranţi organici, care formează complecşi coloraţi cu ionii metalici, dar culoarea complexului este diferită de cea a indicatorului liber. Aceşti indicatori se numesc indicatori metalici sau indicatori metalocromici. Cei mai utilizaţi indicatori metalici sînt negrul eriocrom T, sarea de sodiu a acidului (2-hidroxi-1-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonic (I) şi murexidul, sarea de amoniu a acidului purpuric (II).

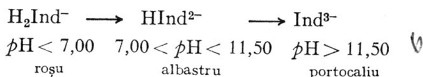


(I) H_2Ind^-



(II) H_4Ind^-

Negrul eriocrom T formează complecşi cu diferiţi cationi; în raport 1/1 cu: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, în raport de combinare 1/2 cu: Zn^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, în anumite condiţii de *p*H. Toţi coplecşii cationilor cu negru eriocrom T sînt roşii. Indicatorul este un acid organic slab, dibazic. În funcţie de *p*H, negru eriocrom T se prezintă în trei forme diferit colorate:



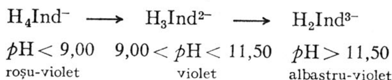
$$H_2Ind^- \longrightarrow HInd^{2-} \longrightarrow Ind^{3-}$$

$$pH < 7{,}00 \quad 7{,}00 < pH < 11{,}50 \quad pH > 11{,}50$$

roşu albastru portocaliu

Cu acest indicator se lucrează la *p*H mai mare decît 7,00. Cele mai multe determinări complexonometrice cu acest indicator se efectuează la *p*H = 10,00, realizat cu amestec tampon amoniac-clorură de amoniu. Indicatorul negru eriocrom T nu este stabil în soluţie apoasă şi de aceea se utilizează în stare solidă în amestec cu clorură de sodiu sau azotat de sodiu (pentru diluare), obţinut prin mojarare intimă a unei părţi indicator cu 500 părţi sare.

Murexidul conţine patru grupe imidice, fiind tot un acid organic slab polibazic. Formează complecşi în raport de combinare 1/1 cu Ni^{2+} (galben), cu ionul Cu^{2+} (portocaliu), cu ionul Ca^{2+} (roşu). În funcţie de *p*H există mai multe forme ale indicatorului, diferit colorate:



$$H_4Ind^- \longrightarrow H_3Ind^{2-} \longrightarrow H_2Ind^{3-}$$

$$pH < 9{,}00 \quad 9{,}00 < pH < 11{,}50 \quad pH > 11{,}50$$

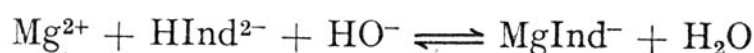
roşu-violet violet albastru-violet

*p*H-ul de lucru se alege în funcţie de culoarea complexului cation-indicator. De exemplu, la titrarea calciului cu soluţie de complexon III se lucrează la *p*H în jur de 12,00, încît să existe viraj de la roşu (culoarea complexului) la albastru violet (culoarea indicatorului liber). Murexidul nu este stabil în soluţie apoasă şi se lucrează numai în amestec: o parte indicator la 100 părţi clorură de sodiu sau zahăr.

Principiul metodelor de titrare complexonometrică. Titrările complexonometrice se pot realiza direct, indirect, prin substituţie şi prin retitrare. Majoritatea determinărilor se efectuează prin metoda directă, care constă în: titrarea cationilor cu o soluţie standard de complexon. Mediul soluţiei este, de obicei, bazic atît pentru a creşte stabilitatea complexonaţilor, cît şi pentru a se realiza virajul indicatorilor.

În cazul metodei directe de titrare, în paharul de analiză se află cationul ce urmează să fie determinat, la care se adaugă puţin amestec solid indicator-clorură de sodiu, se reglează *p*H-ul şi apoi se titrează. De exemplu, la determinarea ionului Mg^{2+}, după diluarea soluţiei se adaugă un vîrf de spatulă din amestecul ce conţine negru eriocrom T şi cîţiva cm^3 dintr-o soluţie tampon, amoniac-clorură de amoniu cu *p*H = 10,00. Magneziul va reacţiona cu indicatorul formînd complexul colorat roşu. Se titrează cu soluţie complexon. Ionii liberi de magneziu reacţionează cu complexonul formînd complexonatul de magneziu stabil. În apropierea punctului de echivalenţă, cînd practic toţi

ionii de magneziu liberi din soluție au fost consumați, excesul de complexon va reacționa cu ionul de magneziu din complexul cu indicatorul, deoarece stabilitatea complexonatului de magneziu este mai mare decît a complexului Mg^{2+} - indicator. În felul acesta culoarea soluției se schimbă de la roșu (culoarea complexului Mg^{2+}-indicator) la albastru (culoarea indicatorului liber la acest pH), realizîndu-se virajul. În momentul schimbării culorii se oprește titrarea. Reacțiile care au loc sînt următoarele:



$$Mg^{2+} + HInd^{2-} + HO^- \rightleftharpoons MgInd^- + H_2O$$



$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} + 2\,HO^- \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2\,H_2O$$



$$MgInd^- + H_2Y^{2-} + HO^- \rightleftharpoons MgY^{2-} + HInd^{2-} + H_2O$$

5.6.3.8. LUCRĂRI DE LABORATOR

a. **Prepararea soluției de complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ m**

Complexonul III ($Na_2H_2Y \cdot 2\,H_2O$) are masa moleculară 372,14 și este substanță etalon. Atunci cînd este pur se poate obține o soluție cu factor de corecție 1 (o soluție etalon sau standard). Pentru un litru de soluție de concentrație $5 \cdot 10^{-2}$ m, se cîntăresc exact, la balanța analitică, 18,6070 g pe o sticlă de ceas și se aduc cantitativ la balon cotat de un litru cu apă distilată. Soluția rămîne stabilă mult timp. Titrul soluției de complexon va fi:

$$T = \frac{18{,}6070}{1\,000} = 0{,}01861 \text{ g/cm}^3$$

b. **Determinări cu soluția de complexon**

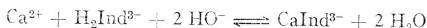
a) *Determinarea magneziului în prezență de negru eriocrom* T. Proba ce conține sub 0,0030 g ioni Mg^{2+}, luată în paharul de titrare, se diluează la circa 50,00 cm³, se aduce la pH 10,00 prin adăugarea de 2 cm³ soluție tampon (70 g clorură de amoniu plus 570 cm³ soluție de amoniac concentrat plus apă distilată pînă la un litru). Se adaugă o cantitate mică de indicator (aproximativ 0,30 g amestec solid) și se titrează cu soluție de complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ m, pînă ce culoarea virează de la roșu la albastru persistent. Calcularea cantității de ioni magneziu existenți în probă se face cu relația:

$$g\ Mg^{2+} = \frac{v \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 24{,}31}{1\,000}$$

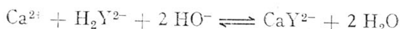
v este volumul de soluție complexon $5 \cdot 10^{-2}$ m folosit pentru titrare; 24,31 este masa atomică a magneziului.

b) *Determinarea calciului în prezență de murexid.* Se ia o probă care conține sub 0,0025 g Ca^{2+}, se diluează la 50 cm³, se alcalinizează prin adăugarea de 5 cm³ soluție de hidroxid de sodiu 1 n (pentru a crea pH-ul cuprins între 12,00—13,00). Se adaugă un vîrf de spatulă murexid în amestec cu clorură de

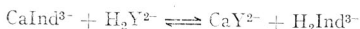
sodiu și se titrează cu soluție de complexon III de concentrație $5 \cdot 10^{-2}$ m, pînă la virarea culorii de la roz la albastru-violet. Se citește la biuretă volumul (v) de soluție complexon III consumat în titrare. Reacțiile care au loc sînt:



$$Ca^{2+} + H_2Ind^{3-} + 2\,HO^- \rightleftharpoons CaInd^{3-} + 2\,H_2O$$



$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} + 2\,HO^- \rightleftharpoons CaY^{2-} + 2\,H_2O$$



$$CaInd^{3-} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CaY^{2-} + H_2Ind^{3-}$$

Cantitatea de calciu din proba analizată se calculează după relația:

$$g\ Ca^{2+} = \frac{v \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 40{,}08}{1\,000}$$

40,08 este masa atomică a calciului.

c) *Determinarea calciului și magneziului în amestec.* Se ia exact o probă de 40,00—50,00 cm³ din soluția ce se analizează, care conține 0,0030—0,0040 g ioni Ca^{2+} și 0,0020—0,0025 g ioni Mg^{2+}, neutralizată în prealabil cu hidroxid de sodiu, soluție $1 \cdot 10^{-1}$ n (prin tatonări pe o probă separată, în prezență de hîrtie indicatoare sau fenolftaleină). Neutralizarea se face numai dacă soluția este acidă (produs al dizolvării cu acid clorhidric). Se aduce la $pH =$ $= 12{,}00-13{,}00$ prin adăugarea de 5,00 cm³ de soluție de hidroxid de sodiu 1 n. Se adaugă un vîrf de spatulă de amestec de murexid și de clorură de sodiu. Se titrează ionul de calciu cu soluție de complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ m pînă la virajul indicatorului. Se citește la biuretă volumul (v_1) de soluție complexon consumat. Se adaugă, apoi, 7 cm³ soluție acid clorhidric 1 n și se încălzește pînă la distrugerea indicatorului (decolorarea soluției). După răcirea soluției, se adaugă 2 cm³ soluție hidroxid de sodiu 1 n și 1,50 cm³ soluție tampon (amoniac-clorură de amoniu) pentru a regla pH-ul la valoarea 10,00. Se adaugă un vîrf de spatulă de amestec negru eriocrom T și clorură de sodiu și se titrează magneziul. Se citește la biuretă volumul de soluție complexon $5 \cdot 10^{-2}$m consumat (v_2).

$$g\ Ca^{2+} = \frac{v_1 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 40{,}08}{1\,000}; \quad g\ Mg^{2+} = \frac{v_2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 24{,}31}{1\,000}$$

Exerciții

1. Se ia o probă dintr-o soluție de clorură de calciu care se titrează cu 21,50 cm³ soluție complexon III, $1 \cdot 10^{-2}$ m. Să se calculeze cîte grame de ioni calciu a conținut proba. $A_{Ca} = 40{,}08$

R. 0,0086 g

2. O probă de 42,00 cm³ de apă s-a titrat cu 15,00 cm³ soluție de complexon III, $5 \cdot 10^{-2}$ m. Să se calculeze cîte grame de carbonat de calciu sînt într-un litru de apă. $M_{CaCO_3} = 100$

R. 1,7857 g

3. O probă de 0,3107 g calcar se dizolvă în acid clorhidric. După neutralizare se titrează cu o soluţie de complexon III de concentraţie $5 \cdot 10^{-2}$ m, consumîndu-se 48,00 cm³ soluţie titrant. Care este conţinutul procentual de calciu din calcar? $A_{Ca} = 40,08$

R. 30,96%

4. Pentru titrarea a 9,55 cm³ dintr-o soluţie ce conţine ioni de magneziu se consumă la titrare 10,06 cm³ soluţie de complexon III, $5 \cdot 10^{-2}$ m. Care este concentraţia în ioni de magneziu a soluţiei titrate? $A_{Mg} = 24,31$

R. $5,27 \cdot 10^{-2}$

5. Se dezagregă 0,3082 g dolomit, iar soluţia se aduce la un balon cotat de 250 cm³. Se determină apoi calciul dintr-o probă de 25,00 cm³ prin titrare cu 15,20 cm³ soluţie de complexon III, 10^{-2} m, în prezenţă de murexid, la $pH = 12,00$. Magneziul se determină dintr-o probă de 50,00 cm³ care se titrează cu 24,55 cm³ soluţie complexon III, de concentraţie $1 \cdot 10^{-2}$ m, în prezenţă de negru eriocrom T, la $pH = 10,00$. Care este conţinutul procentual în carbonat de calciu şi în carbonat de magneziu al dolomitului analizat? $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{MgCO_3} = 84,31$

R. 49,64%; 33,58%

6. O probă de 0,1507 g carbonat de magneziu pur a fost dizolvată şi adusă la un balon cotat de 500,00 cm³. Se ia o probă de 50,00 cm³ şi se titrează cu 15,00 cm³ de soluţie de complexon III. Să se calculeze molaritatea soluţiei de complexon. Ce cantitate de complexon este necesară pentru a prepara un litru de soluţie? $M_{MgCO_3} = 84,31$; $M_{Na_2H_2Y \cdot 2H_2O} = 372,14$

R. $1,19 \cdot 10^{-2}$; 4,4284 g

CAPITOLUL 6

ANALIZA UNOR COMPUŞI ORGANICI

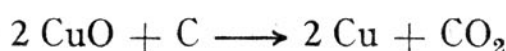
Substanţele organice conţin un număr mic de elemente: carbonul, hidrogenul, oxigenul, azotul, sulful şi halogenii. Mai puţin frecvente sînt: fosforul, arsenul, siliciul, fluorul, mercurul şi magneziul. Foarte rar întîlnite sînt elementele: borul, stibiul, litiul, aluminiul, plumbul, zincul, cadmiul.

6.1. ANALIZA ELEMENTARĂ CALITATIVĂ

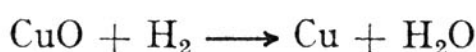
Analiza elementară calitativă se ocupă de identificarea elementelor existente în substanţele organice. Metodele de analiză elementară se bazează, de obicei, pe transformarea substanţelor organice în produşi anorganici. Se

formează, astfel, prin dezagregarea acestor substanțe, molecule sau ioni ca: H_2O, CO_2, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} etc., care, apoi, se identifică cu ajutorul metodelor analizei calitative anorganice.

Carbonul și hidrogenul se recunosc prin combustia substanței organice cu oxid de cupru: rezultă apă și dioxid de carbon, iar oxidul de cupru se reduce la cupru metalic, după reacțiile:



$$2\,CuO + C \longrightarrow 2\,Cu + CO_2$$



$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

Analiza se efectuează astfel: se încălzesc într-o eprubetă de sticlă greu fuzibilă, 0,010—0,020 g substanță mojarată, amestecată omogen cu un gram oxid de cupru (calcinat proaspăt și mojarat). Se astupă eprubeta cu un dop prin care trece un tub îndoit în unghi drept. Celălalt capăt al tubului se introduce într-o eprubetă ce conține hidroxid de bariu sau hidroxid de calciu. Se încălzește eprubeta cu substanță, la început ușor, apoi mai puternic. Pe părțile mai reci ale eprubetei se condensează vapori de apă, dovada existenței hidrogenului. Dioxidul de carbon se degajă și se prinde în eprubeta cu hidroxid de bariu sau de calciu, care în prezența acestuia formează carbonatul de bariu sau de calciu (soluția se tulbură):



$$CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3 \text{ (precipitat alb)} + H_2O$$



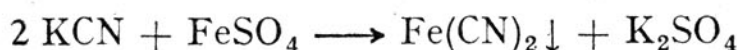
$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 \text{ (precipitat alb)} + H_2O$$

Oxigenul din compușii organici nu se poate identifica prin metode simple.

Azotul, sulful și halogenii se pot identifica în aceeași probă. Se iau circa 0,010 g substanță într-un tubușor de sticlă greu fuzibilă, închis la un capăt. Deasupra substanței se așază o bucățică mică de potasiu sau de sodiu metalic, curățită de stratul superficial de oxid și uscată cu hîrtie de filtru. Se ține tubușorul cu un clește de lemn, se încălzește cu o flacără mică, mai întîi metalul alcalin ca să se topească și să curgă peste substanța organică. (**Atenție!** *Se lucrează cu ochelari sau la nișă, deoarece poate să aibă loc o mică explozie și metalul topit să fie azvîrlit afară).* Se încălzește apoi în continuare pînă la roșu. Tubușorul fierbinte se aruncă într-un pahar (creuzet sau capsulă) care conține 2—3 cm^3 apă distilată, unde se sparge. Excesul de metal alcalin descompune apa, formîndu-se hidroxid de potasiu sau de sodiu și hidrogen În soluție, azotul se găsește sub formă de cianură alcalină, sulful ca sulfură, iar halogenii ca halogenuri. Se fărîmițează bucățile negre de topitură și se filtrează printr-un filtru mic. Din filtrat se identifică azotul, sulful și halogenii.

Azotul. Se iau într-o eprubetă mică 3—4 picături din filtrat și se adaugă 2 picături dintr-o soluție de sulfat de fer (II), circa 10,00% și 2 picături de soluție de clorură de fer (III), circa 10,00%. Se fierbe circa un minut și se acidulează cu o soluție diluată de acid clorhidric (2n). Se adaugă acid clorhidric numai pînă la dizolvarea hidroxizilor de fer. Se obține o soluție sau un

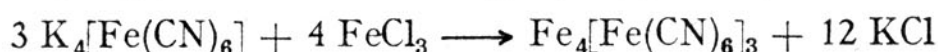
precipitat albastru, în funcție de cantitatea de azot. Reacțiile sînt următoarele:



$$2\,KCN + FeSO_4 \longrightarrow Fe(CN)_2\downarrow + K_2SO_4$$



$$Fe(CN)_2\downarrow + 4\,KCN \longrightarrow K_4[Fe(CN)_6]$$

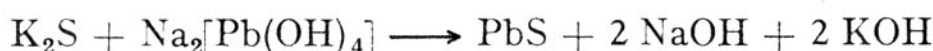


$$3\,K_4[Fe(CN)_6] + 4\,FeCl_3 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KCl$$

Sulful. Se iau cîteva picături din filtrat și se adaugă 3—4 picături de acetat de plumb sau de plumbit alcalin. Se formează un precipitat negru de sulfură de plumb, conform reacțiilor:



$$K_2S + Pb(CH_3COO)_2 \longrightarrow PbS + 2\,KCH_3COO$$

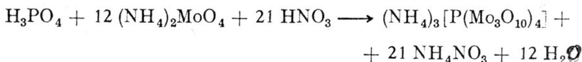


$$K_2S + Na_2[Pb(OH)_4] \longrightarrow PbS + 2\,NaOH + 2\,KOH$$

Halogenii. Se iau într-o eprubetă cîteva picături din filtrat, se acidulează cu acid azotic și se fierbe 3—4 minute pentru îndepărtarea acidului cianhidric iar hidrogenul sulfurat se oxidează la acid sulfuric. Se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de azotat de argint 5,00 %. Precipită halogenurile. Dacă precipitatul este alb, în proba de analizat a existat numai clor, dacă este galben pot fi împreună clorul, bromul și iodul.

Din filtratul alcalin acidulat cu acid azotic sau cu acid sulfuric se mai pot identifica halogenii în modul următor: la soluția acidulată se adaugă cîteva picături de apă de clor proaspătă și cîteva picături de benzen (sulfură de carbon sau tetraclorură de carbon). Se scutură bine eprubeta. Culoarea violetă a solventului organic indică prezența iodului, iar culoarea brună — prezența bromului.

Fosforul și arsenul. Se dezagregă (se topește) substanța organică cu un amestec format din carbonat de sodiu și azotat de potasiu luate în părți egale. Prin oxidare carbonul și hidrogenul se transformă în dioxid de carbon și respectiv apă (care se degajă), iar fosforul și arsenul sînt oxidați la fosfat și respectiv arsenat alcalin. După răcire se dizolvă topitura în apă, se acidulează puternic cu acid azotic și se adaugă soluție de molibdat de amoniu. Se formează la rece precipitatul de fosfomolibdat de amoniu galben, iar după filtrare, la încălzire apare și precipitatul de arsenomolibdat de amoniu, tot galben. Reacțiile sînt următoarele:

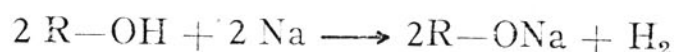


$$H_3PO_4 + 12\,(NH_4)_2MoO_4 + 21\,HNO_3 \longrightarrow (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] + 21\,NH_4NO_3 + 12\,H_2O$$

6.2. ANALIZA FUNCȚIONALĂ CALITATIVĂ

Analiza funcțională calitativă are drept scop stabilirea funcțiunilor organice prezente în substanța analizată, cum sînt: hidroxil, carboxil, amino, legături duble, legături triple, nitro etc.

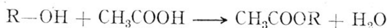
Hidroxilul (oxidrilul) HO^-, în alcooli și fenoli. Metalele alcaline înlocuiesc ionul de hidrogen din gruparea hidroxil, formînd alcoolați, respectiv fenolați:



$$2\ R-OH + 2\ Na \longrightarrow 2R-ONa + H_2$$

Reacția se execută în modul următor: se aruncă bucățele mici de sodiu metalic uscat într-un balon rotund de 50 cm³, prevăzut cu refrigerent ascendent, în care se găsesc 10—20 cm³ metanol sau etanol. Sodiul reacționează energic cu alcoolul, degajîndu-se hidrogen. Se obține o soluție de alcoolat în alcool. Se lucrează cu atenție, iar alcoolul trebuie să fie anhidru, reacția fiind puternic exotermă.

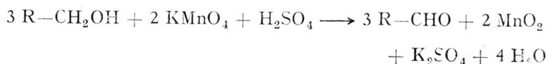
Reacția de esterificare are loc la încălzirea alcoolului respectiv cu acid acetic glacial, în prezența acidului sulfuric concentrat drept deshidratant, conform reacției:



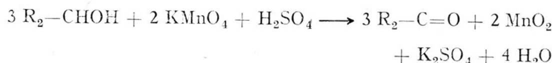
$$R-OH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOR + H_2O$$

Esterii acetici sînt lichide volatile, cu miros plăcut, ce se extrag în eter.

Reacția de oxidare cu permanganat de potasiu. Se adaugă cîteva picături dintr-o soluție saturată de permanganat de potasiu în acid sulfuric 4 n într-o eprubetă ce conține 5—6 picături alcool. Se agită 2—3 minute. Alcoolii primari și cei secundari sînt oxidați la aldehide sau cetone și precipită dioxid de mangan de culoare brună. Alcoolii terțiari nu se oxidează.



$$3\ R-CH_2OH + 2\ KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 3\ R-CHO + 2\ MnO_2 + K_2SO_4 + 4\ H_2O$$



$$3\ R_2-CHOH + 2\ KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 3\ R_2-C{=}O + 2\ MnO_2 + K_2SO_4 + 4\ H_2O$$

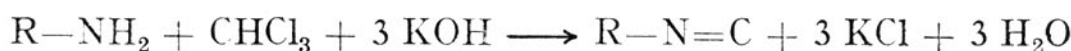
Carbonilul ($>C{=}O$) din aldehide și cetone. *Reacția de culoare cu reactivul Schiff.* Reactivul se prepară prin dizolvarea a 0,1 g fuxină în 100 cm³ apă, la care se mai adaugă 20 cm³ dintr-o soluție de sulfit acid de sodiu 28 %, iar după o oră se mai adaugă 10 cm³ acid clorhidric concentrat. În loc de sulfit de sodiu se poate trece un curent de dioxid de sulf pînă la decolorarea soluției de fuxină.

Pentru identificare, se adaugă într-o eprubetă ce conține 1—2 cm³ soluție reactiv, din soluția de aldehidă. Prezența grupării aldehidă este marcată prin apariția unei colorații roșii-violet.

Carboxilul (—COOH) se poate identifica prin virajul indicatorilor și prin reacții de esterificare.

Aminele prezintă un număr mare de posibilități de identificare, dintre care amintim *reacția izonitrilului* pe care o dau toate aminele primare. Se execută în felul următor: o picătură de amină dizolvată într-un cm³ de

alcool se încălzește cu 2—3 picături de cloroform și 10 picături de hidroxid de potasiu sau hidroxid de sodiu concentrat. Se formează un izonitril, care are miros intens, caracteristic, foarte toxic. Reacția este următoarea:



$$R—NH_2 + CHCl_3 + 3\,KOH \longrightarrow R—N{=}C + 3\,KCl + 3\,H_2O$$

6.3. ANALIZA CANTITATIVĂ ORGANICĂ

Analiza cantitativă organică cuprinde analiza elementară cantitativă și analiza funcțională cantitativă.

Analiza elementară cantitativă se efectuează asupra unor substanțe a căror puritate a fost controlată prin determinarea constantelor fizice. Este necesar să se analizeze substanțe organice cu un grad înalt de puritate, deoarece impuritățile influențează foarte mult rezultatele analitice.

Determinarea carbonului și hidrogenului prin combustie. Se ia o cantitate cunoscută de substanță care se arde într-un tub de combustie cu oxigen sau cu aer, folosind drept catalizator oxid de cupru acoperit cu un strat de cromat de plumb. Rezultă din ardere dioxid de carbon și apă, care sînt absorbite în tuburi cu hidroxid de sodiu și oxid de calciu, respectiv clorură de calciu. Cantitățile de dioxid de carbon și de apă formate se află prin cîntărirea tuburilor de absorbție, înainte și după combustie. Cantitățile de carbon și de hidrogen se calculează făcînd următorul raționament:

A grame substanță organică .... a grame CO_2

100 grame substanță organică x

$$x = \frac{a}{A} \cdot 100\,g\,CO_2$$

44,01 grame CO_2 .... 12,01 grame C

$\frac{a}{A} \cdot 100$ grame CO_2 .... y

$$y = \frac{12{,}01}{44{,}01} \cdot \frac{a}{A} \cdot 100 = C\,\%$$

În mod analog se calculează pentru hidrogen:

$$H_2\,\% = \frac{2}{18} \cdot \frac{b}{B} \cdot 100$$

Pentru scurtarea timpului de lucru, cît și pentru reducerea mărimii probelor de substanță luate în analiză, s-au instituit metode de analiză semimicro sau micro.

În laboratoarele care nu sînt dotate cu o sobă de combustie cu gaz sau electrică, determinarea carbonului și a hidrogenului din substanțele organice se poate face mult mai simplu, arzînd substanța în curent de oxigen, într-o bombă calorimetrică.

Determinarea azotului. Azotul se poate determina prin combustia substanței organice cu oxid de cupru în curent de dioxid de carbon sau prin trecerea azotului în sare de amoniu și determinarea volumetrică a amoniacului.

Metoda prin combustie utilizează o instalație (fig. 30) compusă dintr-un tub de combustie atașat la o biuretă. Tubul de combustie este umplut așa, cum se arată în figura 30.

Substanța organică este amestecată cu oxid de cupru și apoi este arsă în atmosferă de dioxid de carbon. Azotul degajat împreună cu dioxidul de carbon se prind în biureta gradată (sau un azotometru), umplută cu un anumit volum dintr-o soluție concentrată de hidroxid de potasiu. Dioxidul de carbon este absorbit de hidroxidul de potasiu. Volumul de azot se citește pe biuretă și se calculează cantitatea de azot după următorul raționament:

$$\frac{v_0 p_0}{T_0} = \frac{vp}{T} \quad \Leftarrow \quad v_0 = \frac{vpT_0}{p_0 T}$$

unde: v_0 este volumul de azot adus la condiții normale;

- v — volumul de azot măsurat la biuretă, în cm^3;
- p_0 — presiunea atmosferică în condiții normale (760 mm coloană de mercur);
- p — presiunea la temperatura T (grade Kelvin);
- T — temperatura în grade Kelvin;
- T_0 — 273 K sau 0°C.

22 400 cm^3 N_2 ....28 grame N_2

$\frac{vpT_0}{p_0 T}$ $cm^3 N_2$ x

$$x \text{ grame } N_2 = \frac{28}{22\,400} \cdot \frac{vpT_0}{p_0 T}$$

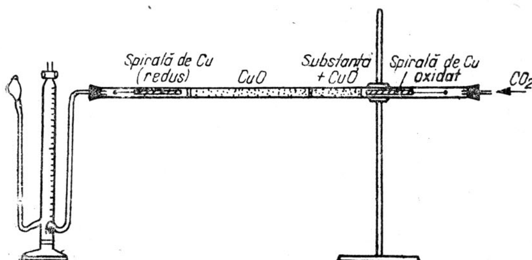


Fig. 30. Tub de combustie și azotometru.

A grame substanță .... x grame N_2
100 grame substanță .... y

$$y = N_2\% = \frac{100}{A} \cdot \frac{28}{22\,400} \cdot \frac{vpT_0}{p_0T}$$

Pentru un calcul riguros, presiunea p se corectează, scăzînd din valoarea presiunii măsurate pe cea a vaporilor de apă corespunzătoare soluției de hidroxid de potasiu utilizat (de concentrație 30% sau 50%), la temperatura T.

Determinarea azotului pe cale umedă. Substanțele organice ce conțin azot, încălzite cu acid sulfuric concentrat la fierbere, în prezență de sulfat de cupru drept catalizator, se descompun, iar azotul trece sub formă de amoniac. Amoniacul este reținut de acidul sulfuric, formîndu-se sulfat de amoniu. Amoniacul distilă alcalinizînd soluția cu hidroxid de sodiu în exces, prinzîndu-se distilatul în acid sulfuric de concentrație cunoscută, în exces. Retitrîndu-se excesul de acid sulfuric cu o soluție titrată de hidroxid de sodiu, se determină indirect procentul de azot din proba analizată.

Modul de lucru. Într-un balon în formă de pară cu gît lung (balon Kjeldahl), de circa 250 cm^3, se introduce o cantitate de substanță. Mărimea probei depinde de procentul de azot din substanța analizată. Peste substanța uscată se adaugă circa 20 cm^3 acid sulfuric concentrat, cîteva cristale de sulfat de cupru și 10—12 grame de sulfat de potasiu, pentru a ridica temperatura de fierbere a acidului sulfuric. Se adaugă cîteva granule de porțelan poros pentru ca fierberea să nu fie violentă. Balonul se așază înclinat pe un stativ (fig. 31) sub nișă. Drept dop se folosește o pîlnie mică. Se încălzește la început cu flacără mică și apoi se mărește progresiv flacăra pînă începe să fiarbă acidul (degajare de vapori denși de trioxid de sulf). Se menține fierberea pînă cînd lichidul devine limpede și incolor (1—4 ore). Se lasă balonul să se răcească, apoi se diluează cu 100 cm^3 apă distilată. Se aduce cantitativ conținutul balonului într-un balon rotund sau într-un pahar Erlenmeyer, de circa 750 cm^3. Se pun 3—4 picături dintr-o soluție indicator (roșu de metil sau metiloranj) și se alcalinizează puternic soluția prin adăugarea unui anumit volum dintr-o soluție de hidroxid de sodiu 30% sau 50%. Se astupă imediat balonul cu un dop de cauciuc prin care trece un tub de siguranță, care împiedică antrenarea picăturilor de lichid. Acest tub este pus în legătură cu un refrigerent vertical descendent, al cărui capăt intră într-un Erlenmeyer de 500 cm^3, ce conține 50 cm^3 soluție de acid sulfuric sau acid clorhidric 10^{-1} n (fig. 32).

Se distilă circa 3/4 din lichidul din balon. Amoniacul format trece în distilat neutralizînd o parte din acidul adăugat inițial. Se spală refrigerentul cu apă distilată, se adaugă cîteva picături de indicator (roșu de metil sau metiloranj) și se titrează excesul de acid rămas cu soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} n.

Dacă se presupune că s-au cîntărit A grame de substanță organică, s-au luat v_1 cm^3 soluție acid 10^{-1} n, cu factor de corecție F_1 și s-au titrat cu v_2 cm^3

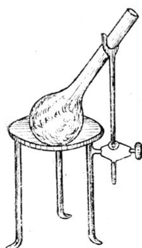


Fig. 31. Dezagregare în balon Kjeldhal.

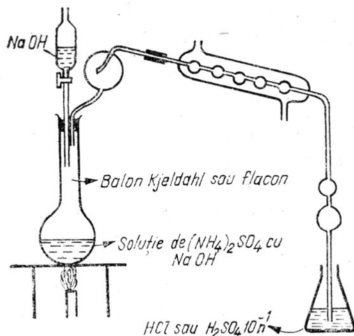


Fig. 32. Instalație pentru distilarea amoniacului.

soluție hidroxid de sodiu 10^{-1} n, cu factor de corecție F_2, procentul de azot din probă se calculează făcînd următorul raționament:

1000 cm³ soluție NaOH titrează...... 1 echiv-g/10 acid exces

v_2F_2 cm³ soluție NaOH titrează .... $\frac{1 \text{ echiv-g}}{10\,000} v_2F_2$ grame acid exces

---

1000 cm³ sol. acid conține 1 echiv-g/10 acid

v_1F_1 cm³ sol. acid conține $\frac{1 \text{ echiv-g}}{10\,000} v_1F_1$ grame acid

---

$\frac{1 \text{ echiv-g}}{10\,000} (v_1F_1 - v_2F_2)$ grame acid consumat în reacția cu amoniacul

---

1 N_2 conduce la 2 NH_3

$\frac{1 \text{ mol } N_2}{2}$ corespund la 1 echiv-g acid

x grame N_2 corespund la $\frac{1 \text{ echiv-g}}{10\,000} (v_1F_1 - v_2F_2)$

---

x grame $N_2 = \frac{14}{10\,000} (v_1F_1 - v_2F_2)$

A grame substanță............ $\frac{14}{10\,000} (v_1F_1 - v_2F_2)$ g N_2

100 grame substanță.......... y

$y = N_2\,\% = \frac{14}{100} (v_1F_1 - v_2F_2)$

Exerciții

1. La combustia unui gram de hidrocarbură au rezultat 3,1427 grame dioxid de carbon și 1,2861 grame apă. Care este conținutul procentual în componenți al hidrocarburii?

R. 85,71% C și 14,29% H_2

2. Din 0,5000 g hidrocarbură au rezultat prin ardere 1,4667 g dioxid de carbon și 0,9000 g apă. Care este conținutul procentual în carbon și hidrogen al hidrocarburii? Știind că masa moleculară a hidrocarburii este 30 să se deducă formula moleculară a acesteia.

R. 80% C; 20% H_2; C_2H_6

3. O hidrocarbură conține carbon și hidrogen în raportul de masă 3/1. Ce cantitate de dioxid de carbon și ce cantitate de apă se vor obține la arderea a 0,6205 g hidrocarbură?

R. 1,7064 g CO_2; 1,3961 g H_2O

4. Prin combustia a 0,3727 g de substanță organică, ce conține carbon, hidrogen și oxigen se obțin: 0,8770 g dioxid de carbon și 0,4569 g apă. Masa moleculară a substanței este 74. Să se stabilească formula moleculară a substanței.

R. $C_4H_{10}O$

5. Să se determine procentul de metan (CH_4) dintr-un amestec de gaze, dacă la combustia a 65 cm³ amestec de gaze, în exces de oxigen, s-au obținut 0,1974 g carbonat de bariu (s-a barbotat dioxidul de carbon rezultat din ardere într-o soluție de hidroxid de bariu). Din amestecul de gaze arde numai metanul cu formare de apă și dioxid de carbon. $M_{BaCO_3} = 197,36$.

R. 34,46%

6. Prin arderea a 0,4500 g substanță organică, ce conține carbon, hidrogen și azot, s-au cules în azotometru 11,20 cm³ azot (volum adus la condiții normale). Ce procent de azot a conținut substanța organică?

R. 3,11%

7. S-a luat o probă de 0,0915 g de substanță organică ce conține azot. După dezagregare pe cale umedă cu acid sulfuric concentrat și distilarea amoniacului în 60 cm³ soluție de acid sulfuric $1 \cdot 10^{-1}$ n, s-a titrat excesul de acid sulfuric cu 29,50 cm³ de soluție de hidroxid de sodiu $1 \cdot 10^{-1}$ n. Care este conținutul procentual în azot al probei?

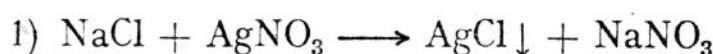
R. 46,67%

8. Se analizează o probă dintr-o substanță organică ce conține azot. După dezagregare cu acid sulfuric concentrat, se distilă amoniacul în 25 cm³ soluție de acid clorhidric aproximativ $2 \cdot 10^{-1}$ n, cu factor de corecție 1,0860. Excesul de acid clorhidric a fost titrat cu 41 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație aproximativ $1 \cdot 10^{-1}$ n, cu factor de corecție 0,9800. Ce cantitate de azot a conținut proba?

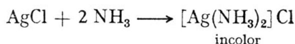
R. 0,0198 g

RĂSPUNSURI LA ÎNTREBĂRILE ȘI TEMELE CAPITOLELOR 3 ȘI 4

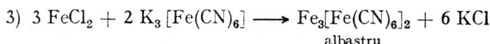
— **Tema pag.** *38*.



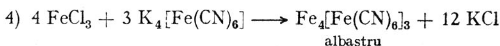
1) $NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$



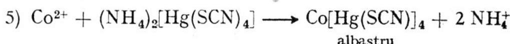
$AgCl + 2\,NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$ (incolor)



3) $3\,FeCl_2 + 2\,K_3[Fe(CN)_6] \longrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6\,KCl$ (albastru)



4) $4\,FeCl_3 + 3\,K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KCl$ (albastru)



5) $Co^{2+} + (NH_4)_2[Hg(SCN)_4] \longrightarrow Co[Hg(SCN)]_4 + 2\,NH_4^+$ (albastru)

— **Tabelul nr. 5 pag.** *41*.

K^+: roz-violet

Na^+: galben intens

Ca^{2+}: roșu-cărămiziu

Sr^{2+}: roșu-carmin

Ba^{2+}: galben-verzui

Cu^{2+}: verde-albastru

H_3BO_3: verde

Tabelul nr. 6. pag. 42

2	NH_4Cl	-sublimat -gaz	alb incolor	amoniac
3	HgI_2	-sublimat -vapori	galben violeți	
4	$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	-vapori de apă -reziduu	 alb	 cristalo-hidrat
6	$FeSO_4$	-reziduu	negru	nu arde cu KNO_3 (substanță anorganică)
7	amidon	-vapori de apă -reziduu	 negru	 arde cu KNO_3 și dispare (substanță organică)

Tabelul nr. 7. pag. 43

Ag	opal	netransparent	—	cenușie (luciu metalic)
Co	albastră	albastră	albastră	albastră
Cu	verde	albastru-verzui	roșie	roșie
Cr	verde	verde	verde	verde
Mn	violet	violet	violet	violet
Ni	galben	galben	verde	verde
Fe	roșie-brun	galben-deschis	—	verzui

Tabelul nr. 8. pag. *45.*

2. $Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow SO_2\uparrow + H_2O + Na_2SO_4$ — SO_2 gaz incolor, miros de sulf ars

3. $Na_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$ — CO_2 gaz incolor, nu întreține arderea

4. $2\,NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HNO_2 + Na_2SO_4$ — NO_2 gaz galben-brun cu miros sufocant

$$2\,HNO_2 \longrightarrow NO + NO_2 + H_2O; \quad NO + O_2 \longrightarrow NO_2$$

5. $2\,CH_3COONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,CH_3COOH + Na_2SO_4$ (miros de oțet)

Tabelul nr. 9. pag. *46.*

Ecuațiile sînt:

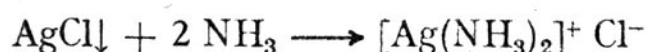
1. $2\,NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HCl + Na_2SO_4$
2. $2\,KBr + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + K_2SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$ — gaz galben-brun (Br_2)
3. $2\,KI + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + K_2SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$ — vapori violeți la încălzire
4. $2\,NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HNO_2 + Na_2SO_4$

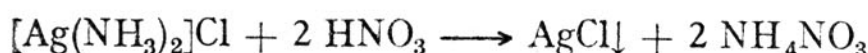
   $2HNO_2 \longrightarrow NO_2 + NO + H_2O$

   $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$
5. $2\,NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HNO_3 + Na_2SO_4$

   $2\,HNO_3 \longrightarrow 2\,NO_2 + H_2O + 1/2\,O_2$

Tabelul nr. 10. pag. *48.*


$AgCl\downarrow + 2\,NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+\,Cl^-$


$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2\,HNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + 2\,NH_4NO_3$

ÎNTREBĂRI pag. *50*

1. *a)* **4.** *b)* **7.** *a), c)*; dau reacții comune.

2. *b)* **5.** *c)* **8.** Pb^{2+} (apă fierbinte),

3. *b)* **6.** *a)* Ag^+ și Hg_2^{2+} cu NH_3.

ÎNTREBĂRI pag. *58*

1. *c)* precipită numai cationii grupei a II-a.

2. *d)* sînt solubile în polisulfură de amoniu numai sulfurile sulfoacizilor.

3. *b)* HgS e solubilă numai în apă regală.

4. *a)* separarea Pb^{2+} de Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}.

5. *c)* Cu^{2+} formează un complex solubil ce trece în filtrat, iar Bi^{3+} nu precipită.

ÎNTREBĂRI pag. *66.*

1. *c)*; 2. *b)* toate sulfurile se dizolvă, în afară de NiS și CoS.

3. Prin filtrare; pe filtru rămîn: $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$; în filtrat:

$$[Zn(OH)_4]^{2-}, [Cr(OH)_4]^-, [Al(OH)_4]^-.$$

4. $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$ și $Cr^{3+} \longrightarrow CrO_4^-$

Tabelul nr. 25. pag. *69*

Ionul	CrO_4^{2-}	$Cr_2O_7^{2-}$
Ca^{2+}	$CaCrO_4 \downarrow$ galben numai în soluție saturată	—
Sr^{2+}	$SrCrO_4 \downarrow$ galben numai în soluție concentrată	—
Ba^{2+}	$BaCrO_4 \downarrow$ galben	$BaCrO_4 \downarrow$ galben

ÎNTREBĂRI pag. *70*

1. *c)* ; 2. *b)*; 3. *c)*; 4. *b)*

Tabelul nr. 26. pag. *71*

Ionul	$(NH_4)_2CO_3$	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2C_2O_4$	K_2CrO_4	$K_2Cr_2O_7$
Ca^{2+}	$CaCO_3 \downarrow$	$2NH_4^+[Ca(SO_4)_2]^{2-}$	$CaC_2O_4 \downarrow$	$CaCrO_4 \downarrow$	—
Sr^{2+}	$SrCO_3 \downarrow$	$SrSO_4 \downarrow$	$SrC_2O_4 \downarrow$	$SrCrO_4 \downarrow$	—
Ba^{2+}	$BaCO_3 \downarrow$	$BaSO_4 \downarrow$	$BaC_2O_4 \downarrow$	$BaCrO_4 \downarrow$	$BaCrO_4 \downarrow$

Ordinea de separare:

1. Ba^{2+} cu $K_2Cr_2O_7 \longrightarrow BaCrO_4 \downarrow$
2. Sr^{2+} cu $(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow SrSO_4 \downarrow$
3. Ca^{2+} cu $(NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow CaC_2O_4 \downarrow$

ÎNTREBĂRI pag. *75*

1. La început, pentru că pe parcurs se introduc ioni de amoniu.
2. *a)*, *b)*
3. *c)*
4. *b)*

CUPRINS

Plan editură Nr. 27432. Coli de tipar 10,75.
Bun de tipar 22.IV.1981



Tiparul executat sub comanda
nr 277 la
Întreprinderea poligrafică
„13 Decembrie 1918".
str. Grigore Alexandrescu nr. 89—97
București,
Republica Socialistă România

Lei 5,30

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ,
BUCUREȘTI, 1981